

Journal of Organometallic Chemistry, 403 (1991) 299–309
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21382

Allénysilanes fonctionnels: synthèse régiosélective par voie organoaluminique d'alcools alléniques triméthylsilylés α' - ou ω' -chlorés *

Danielle Mesnard et Léone Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 16 juillet 1990)

Abstract

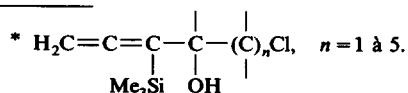
In many cases, the reaction between α - or ω -chloro carbonyl derivatives and organoaluminium compound prepared from $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ is chemo- and regioselective: it affords, in a good yield, trimethylsilyl α -allenyl alcohols α' - or ω' -substituted by a chlorine atom; some of these functional alcohols have produced oxygenated heterocycles.

Résumé

L'action sur les dérivés carbonyles α - ou ω -chlorés de l'organoaluminique issu de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ est généralement chimio- et régiosélective, puisqu'elle conduit avec de bons rendements à des alcools α -allényltriméthylsilylés α' - ou ω' -chlorés; certaines des chlorhydrines ainsi préparées ont pu être transformées en hétérocycles oxygénés.

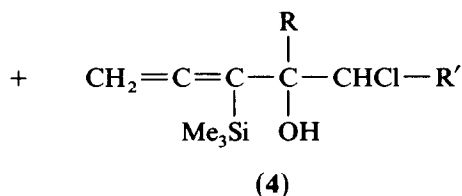
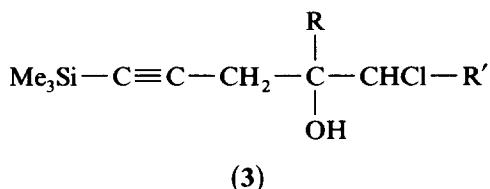
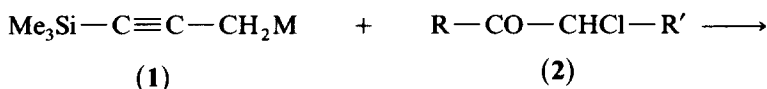
Introduction

Nous avons récemment montré [1] que les organométalliques $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{M}$ 1* (1a M = ZnBr, 1b M = MgBr et 1c M = $\text{Al}_{2/3}\text{Br}$) agissent facilement sur une cétone α -chlorée 2; la régiosélectivité de la réaction s'est avérée la même que celle observée dans le cas des aldéhydes et cétones simples [2,3], à savoir obtention de l'alcool homopropargylique triméthylsilylé α' -chloré 3 comme produit unique ou comme produit principal, respectivement dans le cas du zinc et du magnésium, et



** La numérotation des produits correspond à celle utilisée dans les mémoires précédents [1,4].

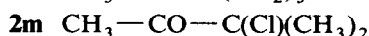
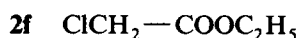
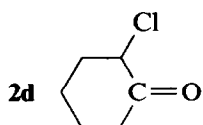
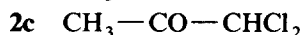
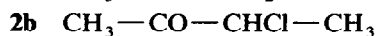
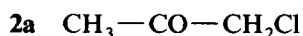
formation de l'alcool allénique triméthylsilylé α' -chloré **4** comme produit principal dans le cas de l'aluminium:



Dans ce travail, nous étudions l'action de l'aluminique $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$ sur des cétones α - et ω -chlorées **2** de structure variée, afin de déterminer les limites de validité de la méthode d'obtention de chlorhydrines **4**, composés éventuellement cyclisables en époxydes **6** à substituant α -allényltriméthylsilylé.

I. Etude de la réactivité de l'organoaluminique **1c** vis-à-vis des dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Nos essais ont été réalisés avec les cétones et esters chlorés suivants:



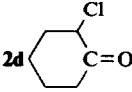
Les résultats obtenus dans cette étude figurent dans le Tableau 1 et permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Les dérivés carbonylés chlorés sur un carbone primaire ou secondaire donnent une réaction uniquement avec la fonction carbonylée, conduisant ainsi à des chlorhydrines, avec de bons rendements (52–85%):

- avec les cétones chlorées, il se forme dans tous les cas un mélange des deux chlorhydrines **3** et **4**, le produit **4** étant toujours nettement majoritaire (70 à 85% du mélange), généralisant ainsi les observations déjà faites dans le cas de l'aluminique **1c** [1–3]; la chlorhydrine **4** peut ensuite être obtenue pure à partir du mélange **3** + **4**, généralement par distillation fractionnée;

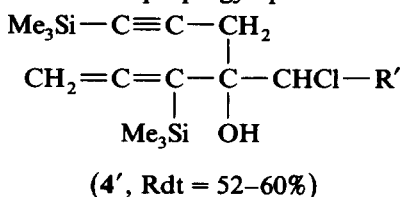
Tableau 1

Réactivité de l'organoaluminique **1c** vis à vis des dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Dérivé carbonylé α - ou ω -chloré	Condi- tions ^a	Produits obtenus	Rdt%
2a $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 85 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} \quad (4\text{a}) \\ 15 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} \quad (3\text{a}) \end{array} \right\}$	85
2b $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl-CH}_3$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 80 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3 \quad (4\text{b}) \\ 20 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3 \quad (3\text{b}) \end{array} \right\}$	65
2c $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl}_2$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 82 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2 \quad (4\text{c}) \\ 18 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2 \quad (3\text{c}) \end{array} \right\}$	76
2d 	b	$\left\{ \begin{array}{l} 75 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-C} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{Cyclohexyl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \quad (4\text{d}) \\ 25 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{Cyclohexyl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \quad (3\text{d}) \end{array} \right\}$	72
2f $\text{ClCH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$	b'	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \quad (4'\text{f})$	60
2g $\text{CH}_3\text{CHCl-COOC}_2\text{H}_5$	b'	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{CHClCH}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \quad (4'\text{g})$	52
2h $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2)_2\text{Cl}$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 73 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \quad (4\text{h}) \\ 27 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{Cl} \quad (3\text{h}) \end{array} \right\}$	70
2i $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2)_3\text{Cl}$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl} \quad (4\text{i}) \\ 30 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl} \quad (3\text{i}) \end{array} \right\}$	82
2j $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2)_4\text{Cl}$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Cl} \quad (4\text{j}) \\ 30 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Cl} \quad (3\text{j}) \end{array} \right\}$	72
2k $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2)_5\text{Cl}$	b	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{Cl} \quad (4\text{k}) \\ 30 \text{ Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{Cl} \quad (3\text{k}) \end{array} \right\}$	62
2m $\text{CH}_3\text{-CO-C(Cl)(CH}_3)_2$	b	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CCl}(\text{CH}_3)_2 \quad (3\text{m})$	60 ^b

^a Voir Partie Expérimentale. ^b Il se forme également $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-CH}_3$ **13m** [1,4], Rdt = 20%.

• avec les esters α -chlorés, la réaction réalisée dans les proportions 2 mol RM/1 mol **2** conduit à un produit unique **4'**, possédant un substituant allénique et un substituant propargylique:

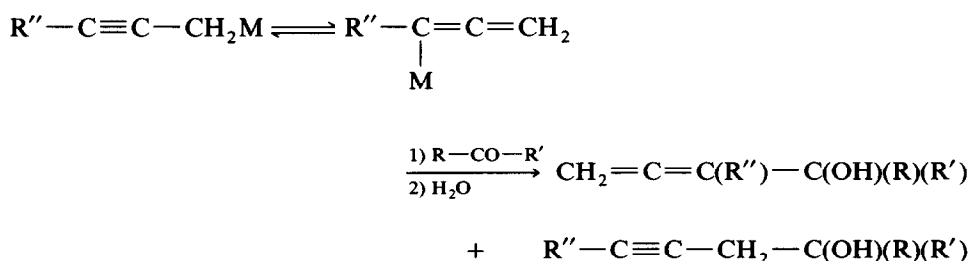


ceci permet de préparer un type de structure mixte difficile à obtenir par d'autres méthodes;

(2) Lorsque la cétone est α -chlorée sur un carbone tertiaire, la réaction avec la fonction carbonylée reste majoritaire, mais on observe également la réaction de substitution de l'atome de chlore, avec transposition; de plus, la chlorhydrine obtenue correspond uniquement à la structure à substituant propargyltriméthylsilylé 3.

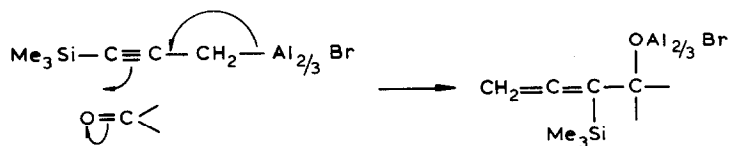
Essai d'interprétation

Les organométalliques issus de bromures primaires $R-C\equiv C-CH_2Br$ correspondent à un mélange de formes propargylique et allénilyque en équilibre [5] et réagissent sur les dérivés carbonylés par processus $S_E 2'$, produisant un mélange d'alcools α -allénique et β -acétylénique; les proportions de ces deux alcools dépendent principalement de la structure du dérivé carbonylé et, en particulier, les effets d'encombrement stérique favorisent nettement la formation de l'alcool β -acétylénique:



L'ensemble des résultats observés avec l'aluminique 1c, lui-même porteur d'un groupe R'' volumineux, peut se justifier en attribuant aux effets stériques un rôle de plus en plus important au fur et à mesure que le dérivé carbonylé chloré devient plus encombré:

- lorsque la fonction carbonylée est peu ou moyennement encombrée, l'aluminique, moins sensible aux effets d'encombrement stérique que le zincique et le magnésien correspondants [1-3], conduit majoritairement à une structure à groupe ramifié de type 4:



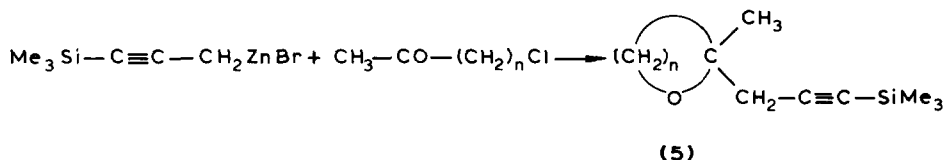
- lorsque la structure devient très encombrée (cétone intermédiaire à substituant α -allényltriméthylsilylé, cétone α -halogénée à groupe tertiaire), l'aluminique réagit alors en introduisant sur la structure uniquement un groupe propargyltriméthylsilylé.

En résumé, l'aluminique 1c nous a permis de préparer aisément des chlorhydrines à groupe α -allényltriméthylsilylé à partir de dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés de structure variée.

II. Préparation d'hétérocycles oxygénés à substituant allényltriméthylsilylé

Il était intéressant d'essayer d'appliquer les résultats précédents à la préparation d'hétérocycles oxygénés à substituant α -allényltriméthylsilylé, en opérant:

- soit par cyclisation *in situ* de l'intermédiaire réactionnel formé lors de l'action de **1c** sur les dérivés **2**; à cet effet, rappelons que nous avons récemment mis au point, en utilisant un tel principe, la préparation en une étape d'alcynylsilanes **5** β -fonctionnalisés par un oxacycloalcane à trois, quatre, cinq ou six chaînons [4]:



- soit par traitement dans diverses conditions des chlorhydrines **4** que nous avons isolées.

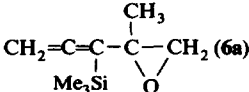
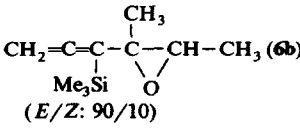
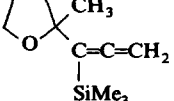
Les diverses expériences réalisées nous ont montré que la préparation de tels hétérocycles est difficile à obtenir, vraisemblablement par suite de l'encombrement stérique important et aussi de la fragilité du groupe α -allényltriméthylsilylé; en effet:

(1) Tous les essais de cyclisation au sein du milieu réactionnel, (a) en prolongeant le temps de contact des réactifs à température ambiante (de 1 à 15 h), (b) en réalisant un chauffage du milieu réactionnel à 65°C pendant 15 h selon [6], (c) en additionnant du HMPT, puis en réalisant un chauffage à 65°C pendant 15 h selon [6-8], ne nous ont conduit qu'à des mélanges complexes.

(2) Le traitement des chlorhydrines **4**, dans certaines conditions expérimentales, nous a permis d'obtenir quelques hétérocycles: (a) *traitement par une base*. Le

Tableau 2

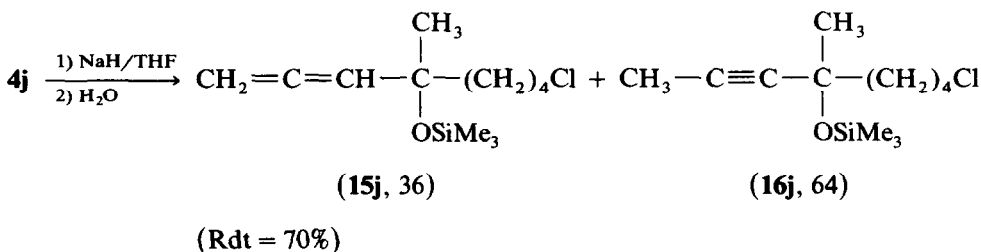
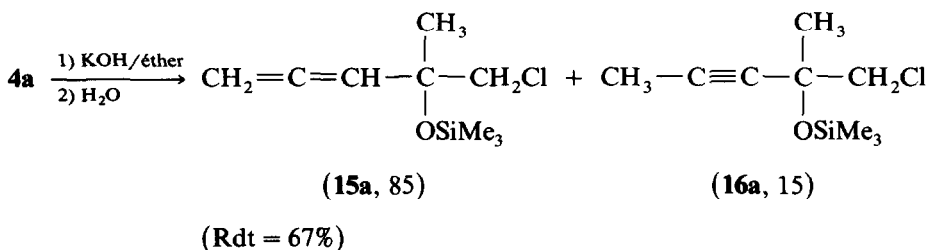
Synthèse d'hétérocycles oxygénés **6** à partir de chlorhydrines **4**

Chlorhydrine 4	Condi- tions ^a	Hétérocycle 6	Rdt%
4a $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	h	 (6a)	60
4b $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3$	g (196 h)	 (6b) (E/Z: 90/10)	35 ^b
4i $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	i	 (6i)	50

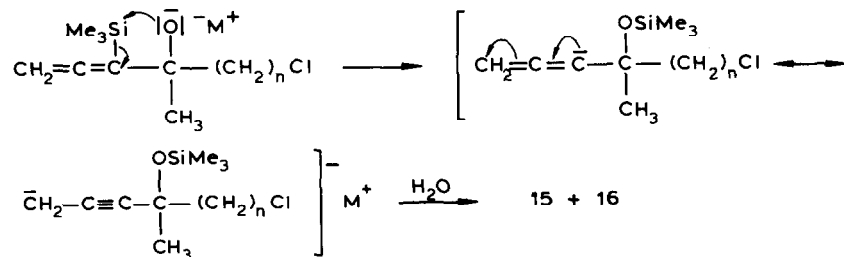
^a Voir Partie Expérimentale. ^b Dans ce cas, il reste 40% de **4b**.

traitement de **4a** par de la soude en poudre au sein de l'éther selon [9] a permis d'obtenir **6a**, tandis que celui de **4b** par une solution aqueuse de soude à 20%, selon [9,10], a conduit à l'époxyde **6b** (*E/Z*: 90/10) (Tableau 2); (b) *traitement par du bromure d'éthyl-magnésium*. Le traitement de la chlorhydrine **4i** par C_2H_5MgBr/THF , suivi d'un chauffage à $65^\circ C$ pendant 15 h, selon [6], nous a conduit facilement au tétrahydrofuranne fonctionnel **6i**, mais cette méthode n'a pas pu être étendue à la chlorhydrine homologue **4j**.

D'autres conditions expérimentales ont été utilisées pour le traitement des chlorhydrines (action de NaH/THF [6], de $C_2H_5MgBr/THF/HMPT$ [6], de $KOH/éther$ [9] ou de $tC_4H_9OK/éther$ [11]), mais sans le résultat escompté. Nous avons par contre observé la formation de produits *O*-silylés, isomères de la chlorhydrine de départ, dans les deux cas suivants:



Ces produits résultent vraisemblablement de la migration-1,3 du groupe triméthylsilyle, du carbone vers l'oxygène chargé négativement, au niveau de l'alcoolate formé au sein du milieu réactionnel [12]:



Nous avons donc pu préparer quelques hétérocycles **6**, mais aucune des méthodes ne s'est révélée générale et d'autres moyens de cyclisation des chlorhydrines devront être envisagés.

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail constitue une intéressante généralisation de l'emploi comme synthon de l'aluminique $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}$ pour atteindre des molécules polyfonctionnelles à substituant α -allényltriméthylsilylé.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre: 0.63 cm) remplissage soit 20% SE30, soit 20% Carbowax 20M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm), remplissage soit 30% SE30, soit 30% Carbowax 20 M sur Chromosorb W.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Intensités des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres ^1H RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Les spectres ^{13}C RMN ont été enregistrés à 22.5 MHz sur un appareil JEOL JNM EX 90, en solution dans CDCl_3 (utilisé comme solvant et comme référence interne, $\delta = 77.00$ ppm).

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ près.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Préparation des dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Les produits commerciaux **2a–2d**, **2f**, **2g** et **2i** sont séchés sur K_2CO_3 et distillés avant utilisation.

Les autres dérivés utilisés ont été préparés par des méthodes classiques: **2h** selon [13], **2j** et **2k** selon [14] et **2m** selon [15,16].

Préparation du bromure propargylique $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$

Il est préparé selon [17] à partir de l'alcool correspondant, lui-même obtenu à partir de l'alcool propargylique selon [17–19].

Préparation de l'aluminique **1c** selon [1–3,5,20,21]

Il est préparé sous atmosphère d'azote à partir de 0.05 mol (9.5 g) de bromure, 0.034 mol (0.9 g) d'aluminium en tournures activé par 0.1 g de HgCl_2 et 35 ml de THF anhydre, en opérant entre 40 et 50 °C, puis maintien sous agitation pendant 4 h à 50 °C; Rdt = 80–85%.

Modes opératoires pour l'action de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}$ sur les dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Mode opératoire (b). A 0.042 mol d'aluminique refroidi à 0 °C, on ajoute goutte à goutte, à cette température, 0.035 mol de dérivé carbonylé en solution dans un égal volume de THF. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à 0 °C pendant 1 h puis hydrolysé par une solution de NH_4Cl glacée. Après extraction à l'éther, séchage sur K_2CO_3 et élimination des solvants, le mélange de chlorhydrines allénique et acétylénique est isolé par distillation sous pression réduite; les proportions des deux isomères sont déterminées par RMN. La chlorhydrine **4** est obtenue pure par distillation fractionnée.

Mode opératoire (b'). On opère comme dans (b) à partir de 0,042 mol d'aluminique, mais on utilise seulement 0,018 mol de dérivé carbonylé.

Chlorhydrines 4

4a, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 15/85 de **3a/4a**, Eb. 59–60 °C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3580 m, 3460 m (OH); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.35 (s, 3H, CH_3); 2.25 (s, 1H, OH); 3.35–3.75 (m, 2H, CH_2); 4.45 (s, 2H, $\text{CH}_2=$).

4b, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 20/80 de **3b/4b**, Eb. 64–65 °C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3520 large (OH); 1925 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1245 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). ^1H RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 1.45 (s, 3H, CH_3); 1.50 (d, 3H, CH_3CHCl , J 6 Hz); 1.90 (s, 1H, OH); 4.10 (q, 1H, $\text{CHCl}-\text{CH}_3$, J 6 Hz); 4.32 (s, 2H, $\text{CH}_2=$). ^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm): 0.08 (CH_3Si); 20.1 (CH_3CH); 30.2 (CH_3COH); 67.8 (CHCl); 71.03 ($\text{CH}_2=$); 76.5 (COH); 102.5 ($\text{SiC}=\text{}$); 206.9 ($=\text{C}=\text{}$).

4c, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 18/82 de **3c/4c**, Eb. 69–70 °C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3530 large (OH); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe_3); 1.50 (s, 3H, CH_3); 2.35 (s, 1H, OH); 4.55 (s, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.80 (s, 1H, CHCl_2).

4d, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 25/75 de **3d/4d**, Eb. 86–88 °C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3560 F (OH); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F, 835 F, 755 m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe_3); 1.15–2.30 (m, 9H, CH_2cycle , OH); 3.95–4.35 (m, 1H, CH); 4.45 (s, 2H, $\text{CH}_2=$).

4'f, Eb. 100–102 °C/0.1 Torr (un seul pic en HPLC différent de celui de $\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$). IR (cm^{-1}): 3500 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F (SiMe_3). ^1H RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 et 0.18 (2s, 18H, Me_3Si); 2.40 (s, 1H, OH); 2.60 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.65 (s, 2H, CH_2Cl); 4.47 (s, 2H, $\text{CH}_2=$). ^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm): –0.09 et 0.02 (CH_3Si); 31.6 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 52.3 (CH_2Cl); 71.8 ($\text{CH}_2=$); 74.9 (COH); 88.3 ($\text{SiC}\equiv$); 100.4 ($\text{SiC}=\text{}$); 101.9 ($\text{C}\equiv$); 208.5 ($=\text{C}=\text{}$). Spectre de masse: M théorique 300.11324; M trouvée 300.1146. m/e (%): 300 (M^+ , 0.1); 235 (16.7); 97 (6.4); 95 (8.8); 93 (15.4); 81 (8); 75 (14.4); 73 (100); 45 (8) *inter alia*.

4'g, Eb. 105–107 °C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3500 large (OH); 2180 F ($\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$); 1930 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250 F (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 et 0.18 (2s, 18H, Me_3Si); 1.45 (d, 3H, CH_3CHCl , J 7 Hz); 2.15 (s, 1H, OH); 2.70 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 4.40 (q, 1H, CHClCH_3 , J 7 Hz); 4.48 (s, 2H, $\text{CH}_2=$).

4h, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 27/73 de **3h/4h**, Eb. 76–78 °C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3500 large (OH); 1925 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1245 F,

840 F, 755 m (SiMe₃). RMN(CCl₄, δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe₃); 1.35 (s, 3H, CH₃); 1.75–2.35 (m, 3H, CH₂, OH); 3.55 (t, 2H, CH₂CH₂Cl, *J* 8 Hz); 4.48 (s, 2H, CH₂=).

4i, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3i/4i**, Eb. 81–83°C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 3510 large (OH); 1925 F (CH₂=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe₃); 1.30 (s, 3H, CH₃); 1.55–2.05 (m, 5H, CH₂, OH); 3.50 (t, 2H, CH₂CH₂Cl, *J* 6 Hz); 4.40 (s, 2H, CH₂=).

4j, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3j/4j**, Eb. 92–94°C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 3500 large (CH); 1940 F (CH₂=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.27 (s, 3H, CH₃); 1.30–1.95 (m, 7H, CH₂, OH); 3.45 (t, 2H, CH₂CH₂Cl, *J* 6 Hz); 4.35 (s, 2H, CH₂=).

4k, produit obtenu pur par distillation fractionnée du mélange 30/70 de **3k/4k**, Eb. 106–107°C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 3510 large (OH); 1925 F (CH₂=C=C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.25 (s, 3H, CH₃); 1.15–1.95 (m, 9H, CH₂, OH); 3.38 (t, 2H, CH₂CH₂Cl, *J* 6 Hz); 4.25 (s, 2H, CH₂=).

Autres produits

Chlorhydrines 3 *. Les produits **3a–3d**, **3h–3k** et **3m** sont décrits dans [1].

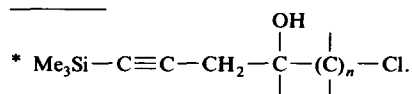
Cétone 13m, produit décrit dans [1].

Modes opératoires pour la préparation d'hétérocycles 6 à partir des chlorhydrines 4

Mode opératoire (g). On agite vivement à température ambiante 0.0175 mol de chlorhydrine avec 20 ml d'une solution aqueuse de soude à 20%. Selon l'halohydrine mise en oeuvre, l'agitation doit être poursuivie de 30 à 240 h (l'avancement de la réaction peut être suivi par chromatographie en phase gazeuse, afin de déceler la chlorhydrine qui n'aurait pas encore réagi). Après extraction par 3 × 50 ml d'éther, la phase organique est séchée sur K₂CO₃. Après élimination du solvant, l'époxyde est isolé par évaporation-piégeage.

Mode opératoire (h). A une suspension de 0.02 mol (0.8 g) de NaOH en poudre dans 20 ml d'éther, on additionne à 10°C 0.0175 mol de chlorhydrine, en maintenant le milieu réactionnel sous vive agitation. On laisse revenir à 20°C, puis on maintient sous agitation pendant 2 h à 20°C (un plus long temps de contact des réactifs conduit à un mélange complexe). On traite par 20 ml d'eau glacée et on extrait par 6 × 25 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K₂CO₃, le solvant est éliminé et l'époxyde est distillé sous pression réduite.

Mode opératoire (i). A 0.03 mol de bromure d'éthylmagnésium préparé au sein du THF à partir de 0.035 mol (3.8 g) de C₂H₅Br, 0.035 mol (0.85 g) de Mg et 35 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte 0.025 mol de chlorhydrine en solution dans 10 ml de THF, en maintenant la température du milieu réactionnel à 10°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. On laisse revenir à température ambiante et on chauffe ensuite à reflux du THF pendant 15 h. Après refroidissement, le milieu est traité par une solution aqueuse saturée de NH₄Cl. Après extraction par 6 × 50 ml d'éther, séchage de la phase organique sur K₂CO₃ et élimination des solvants, l'hétérocycle est isolé par distillation sous pression réduite.



Hétérocycles 6

6a, Eb. 65–66° C/15 Torr. IR (cm⁻¹): 1930 F (C=C=C); 1250 F, 845 F, 755 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.12 (s, 9H, SiMe₃); 1.37 (s, 3H, CH₃); 2.55 (s, 2H, CH₂O); 4.45 (s, 2H, CH₂=C=C).

6b (E/Z: 90/10, proportions déterminées par RMN). Produit isolé pur par CPG préparative après évaporation-piégeage. IR (cm⁻¹): 1925 F (CH₂=C=C); 1245 F, 840 F, 750 m (SiMe₃). ¹H RMN (CCl₄, δ ppm) (stéréoisomère E): 0.10 (s, 9H, SiMe₃); 1.25 (d, 3H, CH₃CH, J 5.5 Hz); 1.30 (s, 3H, CH₃C); 2.78 (q, 1H, CH-CH₃, J 5.5 Hz); 4.40 (s, 2H, CH₂=).

¹³C RMN (CDCl₃, δ ppm): Stéréoisomère E: -0.63 (CH₃Si); 14.05 (CH₃CH); 18.61 (CH₃C); 59.07 (CH); 60.86 (C); 70.64 (CH₂=); 100.00 (=C-Si); 209.41 (=C=). Stéréoisomère Z: -0.63 (CH₃Si); 15.09 (CH₃CH); 24.97 (CH₃C); 60.4 (CH); 60.86 (C); 70.08 (CH₂=); 100.00 (=C-Si); 209.41 (=C=).

6i, Eb. 42–43° C/0.1 Torr. IR (cm⁻¹): 1925 F (CH₂=C=C); 1250 F, 845 F, 750 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.12 (s, 9H, SiMe₃); 1.25 (s, 3H, CH₃); 1.40–2.20 (m, 4H, CH₂); 3.70 (t, 2H, CH₂CH₂O, J 6 Hz); 4.30 (s, 2H, CH₂=C=C).

Produits d'isomérisation des chlorhydrines 4

15a, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 85/15 de **15a**/**16a** (Eb. 84–85° C/18 Torr). IR (cm⁻¹): 1955 m (CH=C=CH₂); 1250 F, 840 F, 755 F (SiMe₃); 1100 F (Si-O-C). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.38 (s, 3H, CH₃); 3.35 (s, 2H, CH₂Cl); 4.75–5.40 (m, 3H, CH₂=C=CH).

16a, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 85/15 de **15a**/**16a**. IR (cm⁻¹): 2250 f (C≡C); 1250 F, 840 F, 750 F (SiMe₃); 1090 F (Si-O-C). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe₃); 1.45 (s, 3H, CH₃); 1.82 (s, 3H, CH₃C≡); 3.35 (s, 2H, CH₂Cl).

15j, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 36/64 de **15j**/**16j** (mélange isolé par évaporation-piégeage). IR (cm⁻¹): 1955 F (CH₂=C=CH); 1250 F, 850 F, 750 F (SiMe₃); 1050 F (Si-O-C). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.12 (s, 9H, SiMe₃); 1.25 (s, 3H, CH₃); 1.30–1.80 (m, 6H, CH₂); 3.45 (t, 2H, CH₂CH₂Cl, J 7 Hz); 4.60–5.30 (m, 3H, CH₂=C=CH).

16j, produit obtenu pur par CPG préparative du mélange 36/64 de **15j**/**16j**. IR (cm⁻¹): 2240 f (C≡C); 1250 F, 840 F, 760 F (SiMe₃); 1060 F (Si-O-C). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.35 (s, 3H, CH₃); 1.35–1.85 (m, 6H, CH₂); 1.82 (s, 3H, CH₃C≡); 3.45 (t, 2H, CH₂CH₂Cl, J 7 Hz).

References

- 1 D. Mesnard et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 397 (1990) 127.
- 2 R.G. Daniels et L.A. Paquette, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 1579, et références citées.
- 3 J.F. Chollet, B. Mauze et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 368 (1989) 1.
- 4 D. Mesnard et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 397 (1990) 139.
- 5 J.L. Moreau, Organometallic derivatives of allenes and ketenes, dans S. Patai (Ed.), The chemistry of ketenes, allenes and related compounds, Part I, J. Wiley, New York, 1980, p. 363.
- 6 J. Barluenga, C. Rubiera, J.R. Fernandez, J. Flores et M. Yus, J. Chem. Res., (S), (1987) 400; idem, J. Chem. Res., (M), (1987) 3242.
- 7 J.C. Combret, M. Larcheveque et Y. Leroux, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 3501.
- 8 B. Mauze, J. Organomet. Chem., 170 (1979) 265.
- 9 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vierte Auflage, Teil 6/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, p. 374, et références citées.

- 10 Ph. Miginiac et G. Zamlouty, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1740.
- 11 D. Bernard, A. Doutheau, J. Gore, J. Moulinoux, V. Quemener, J. Chantepie et G. Quash, *Tetrahedron*, 45 (1989) 1429.
- 12 Pour une migration similaire dans des cas structuraux analogues, voir dans: W.P. Weber (Ed.), *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, New York, 1983, p. 146 et références citées.
- 13 L.T. Smith et J.A. Sprung, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1276.
- 14 J.W. Wilt et J.W. Hill, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3523.
- 15 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vierte Auflage, Teil 5/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, p. 877, et références citées.
- 16 P. Delbaere, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 51 (1942) 1.
- 17 R.B. Miller, *Synth. Commun.*, 2 (1972) 267.
- 18 L. Brandsma et H.D. Verkuijsse, *Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 11 et 58.
- 19 L.E. Overman, M.E. Okazaki et P. Mishra, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4391.
- 20 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 21 F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83, et références citées.