

## Activation de la liaison silicium-halogène par les halogénures de bismuth (III). Halogénéation des alcools : perspectives et mécanisme [1]<sup>†</sup>

Mireille Labrouillière, Christophe Le Roux, Abdelouahad Oussaid,  
Hafida Gaspard-Iloughmane, Jacques Dubac\*

*Université Paul-Sabatier, Hétérochimie fondamentale et appliquée (URA CNRS 477),  
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France*

(reçu le 17 janvier 1995, accepté le 14 février 1995)

**Summary – Activation of the silicon-halogen bond by bismuth (III) halides. Halogenation of alcohols : prospective and mechanism.** In the presence of catalytic amount of BiCl<sub>3</sub>, chloromethylsilanes can be used as chlorinating agents for alcohols, and as chloro-dealkylating agents for silyl ethers and carboxylic and sulfonic esters. The chlorination of (*R*)-(-)-octan-2-ol and the (*R*)-(-)-2-mesyloctane by TMSCl gave predominantly the (*S*)-(+)-2-chlorooctane with inversion of configuration at secondary carbon. According to the class of alcohol, the mechanism involves S<sub>N</sub>2, S<sub>N</sub>2' or S<sub>N</sub>1 processes. This new activation of the Si-Cl bond, probably through a Si-Cl...BiCl<sub>3</sub> interaction gives a hard-soft reagent that can generate a silicenium cation, was also observed with Me<sub>3</sub>SiBr, BiBr<sub>3</sub> and Me<sub>3</sub>SiI, BiI<sub>3</sub> systems. The reaction is also presented as a possible alcoholysis of chlorosilanes, which can lead to siloxanes in non-aqueous conditions.

**catalysis / halogenation / alcohol / ester / silyl ether / chlorosilane / chlorotrimethylsilane / bromotrimethylsilane / iodotrimethylsilane / siloxane / bismuth (III) halide**

### Introduction

La catalyse par les sels de Bi (III) est beaucoup moins développée que celle par les sels de Bi (V) [2]. Des chlorocomplexes et des molybdates de Bi (III) interviennent pour l'oxydation d'alcènes [3], en particulier du propène en acroléine [4], et le mandélate est un catalyseur d'oxydation d'époxydes dans le DMSO [5].

Quelques résultats récents relatifs au pouvoir catalytique du chlorure de bismuth (III) apparaissent comme fort prometteurs :

- il est un catalyseur inattendu de la réaction de Knoevenagel [6] et de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts [7] ;

- son efficacité dans la réaction d'aldolisation croisée de Mukaiyama et dans la réaction de Michael par l'intermédiaire d'énosylsilanes est également surprenante [8] ;

- nous avons montré que l'activité catalytique de BiCl<sub>3</sub> dans ces dernières réactions pouvait être considérablement accrue par l'ajout de certains iodures métalliques [9, 10], conduisant à des systèmes catalytiques efficaces dans la chimie des composés intolérants vis-à-vis des acides de Lewis classiques, comme les

dérivés du furane [11]. Ces systèmes ont permis de réaliser les premières réactions catalytiques d'acylation des organosilanes [9, 10c, 12].

Plus récemment, nous avons également décrit une réaction tandem aldolisation-halogénéation, par couplage de la réaction d'aldolisation de Mukaiyama et d'une réaction d'halogénéation par les halogénosilanes (schéma 1), conduisant avec de hauts rendements aux β-halogénocétones et -esters [13]. Dans cette réaction,

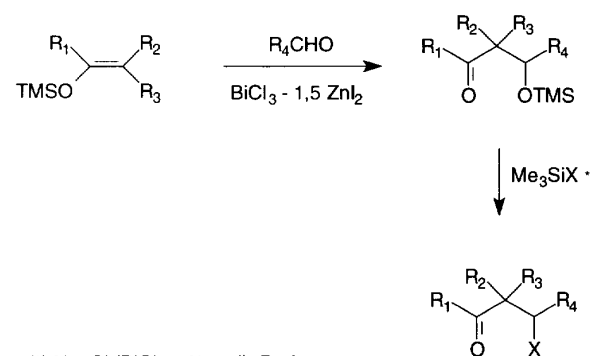


Schéma 1

<sup>†</sup> Article dédié par les auteurs au Doyen R Calas en témoignage de leur profonde reconnaissance et de l'exemple qu'il est pour ceux qui ont eu le privilège de le connaître.

\* Correspondance et tirés à part

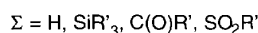
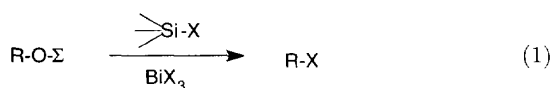
**Tableau I.** Réactions d'alcanols tertiaires et de quelques dérivés<sup>a</sup> avec le chlorotriméthylsilane catalysées par BiCl<sub>3</sub><sup>b</sup>.

Entrée	Σ	R	Chlorosilane	Conditions	Produit (Conv %) <sup>c</sup>
1	H	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> SiCl (1) <sup>d</sup>	TA <sup>e</sup> , 90 min	chlorure de <i>t</i> -butyle (100)
2	H	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> SiCl (2)	TA, 5 min	chlorure de <i>t</i> -butyle (100)
3	H	Me <sub>2</sub> EtC	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 20 min	2-chloro-2-méthylbutane (100)
4	SiMe <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 2 h	chlorure de <i>t</i> -butyle (100)
5	C(O)Me	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 15 min	chlorure de <i>t</i> -butyle (70)
6	C(O)Me	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> SiCl (1,5)	TA, 10 min	chlorure de <i>t</i> -butyle (95)

<sup>a</sup> Expériences réalisées sur 0.1 mol de substrat ROΣ; <sup>b</sup> 5% mol; <sup>c</sup> Taux de conversion calculé à partir du produit brut (CPG, RMN <sup>1</sup>H); <sup>d</sup> Rapport molaire chlorosilane/ROΣ; <sup>e</sup> TA : température ambiante.

le comportement comme *agent chlorant* du chlorotriméthylsilane en présence de BiCl<sub>3</sub> est remarquable. En effet, la liaison C-O (alcools, esters...) peut être rompue par Me<sub>3</sub>SiI [14] ou Me<sub>3</sub>SiBr [15], mais Me<sub>3</sub>SiCl est en général impuissant pour effectuer la chloration des alcools, alors que les dérivés chlorés du phosphore et du soufre sont largement utilisés dans ce but [16]. Le pouvoir de chloration de Me<sub>3</sub>SiCl est connu pour être limité aux alcools α-cyclopropyliques [17]. L'addition d'oxyde de sélénium à Me<sub>3</sub>SiCl engendre un agent de chloration (SeOCl<sub>2</sub>) efficace pour une large variété d'alcools, mais inefficace pour la chloration des alcooxysilanes [18]. Le clivage des esters par Me<sub>3</sub>SiCl n'est connu que pour deux d'entre eux (AcOCH<sub>2</sub>Ph et AcO<sup>t</sup>Bu) en présence de ICl [19]. Parmi les chlorosilanes, seul SiCl<sub>4</sub> est capable, à haute température, de convertir les alcools (ou les alcooxysilanes) en chlorures correspondants, avec toutefois une limitation aux alcools les plus réactifs (allyliques, benzyliques) [20]. Toutefois, Calas [21] a observé que les chlorotrialkylsilanes associés à certains acides de Lewis (GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>) pouvaient, à chaud, rompre une ou deux liaisons C-O d'un éther (PhOMe, Bu<sub>2</sub>O).

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité des sels de bismuth (III) comme catalyseurs de la réaction d'halogénéation directe, ou via leurs esters ou leurs éthers silylés, des alcools par les halogénosilanes (éq 1), en particulier de la réaction de chloration par les chlorosilanes.



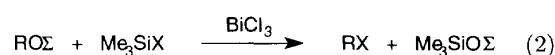
## Résultats

### Chloration d'alcools, de leurs esters et éthers silylés par les chlorosilanes en présence de chlorure de bismuth (III)

#### Alcanols tertiaires

La conversion de l'alcool *t*-butylique et du 2-méthylbutan-2-ol est effectuée à température ambiante par Me<sub>3</sub>SiCl sans solvant (tableau I, entrées 1-3). Il en est de même de l'éther silylé <sup>t</sup>BuOSiMe<sub>3</sub>, et de l'acétate de *t*-butyle (entrées 4-6) qui subissent une chloro-désalkylation. Un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiCl est nécessaire,

mais la réaction est plus rapide si l'on utilise un excès de ce réactif (entrées 2, 6). Elle s'écrit :

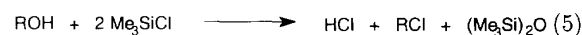
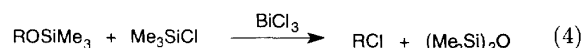
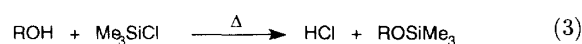


Les produits secondaires Me<sub>3</sub>SiOΣ [Σ = SiMe<sub>3</sub>, C(O)Me] ou (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O pour Σ = H, sont identifiés.

#### Alcanols secondaires

Les substrats sont beaucoup moins réactifs que les précédents vis-à-vis du chlorotriméthylsilane. Un chauffage des réactants par un bain marie à 80°C est nécessaire, et, avec les alcools secondaires la réaction demande deux équivalents de Me<sub>3</sub>SiCl (tableau II).

La réaction a lieu en deux étapes : silylation de l'alcool et chloration de l'alcooxysilane intermédiaire (éq 3 et 4). La formation de cet alcooxysilane ROSiMe<sub>3</sub> a été détectée en cours de réaction par RMN <sup>1</sup>H, et la réaction 4 a été effectuée isolément pour les deux alcooxysilanes issus du butan-2-ol et du cyclohexanol (tableau II, entrées 3 et 12); dans ces deux réactions un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiCl est alors suffisant. Le produit secondaire est (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O.



Le méthyltrichlorosilane est un agent chlorant plus actif que Me<sub>3</sub>SiCl vis-à-vis des alcools secondaires (entrées 2, 11, 14, 18). Cet agent est transformé en méthylpolysiloxanes (MeSiO)<sub>n</sub>. La réaction de chloration a lieu à température ambiante, ce qui supprime la réaction compétitive d'élimination observée dans certains cas (entrées 10, 11).

Les acétates (entrées 4, 5, 9) ont une réactivité comparable à celle des alcooxysilanes (entrées 3, 12). Les sulfonates, tosylates et mésylates (entrées 6, 7, 15, 16), sont désalkylés plus aisément. Pour ces réactions, un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiCl est suffisant. Un faible excès est utilisé pour compenser une partie de l'évaporation à chaud. Le produit secondaire est Me<sub>3</sub>SiOΣ (Σ = SiMe<sub>3</sub>, C(O)Me, Ts, Ms) (éq 2).

**Tableau II.** Réactions d'alcanols secondaires et de quelques dérivés<sup>a</sup> avec les chlorosilanes catalysées par BiCl<sub>3</sub><sup>b</sup>.

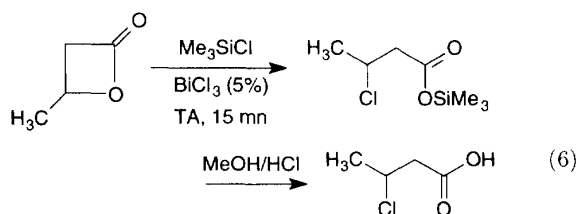
Entrée	Σ	R	Chlorosilane	Conditions	Produit (Conv %) <sup>c</sup>
1	H	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (2,1) <sup>d</sup>	80°C <sup>e</sup> , 30 min	2-chlorobutane (90)
2	H	EtMeCH	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	TA, 10 min	2-chlorobutane (100)
3	SiMe <sub>3</sub>	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1,1)	80°C, 30 min	2-chlorobutane (90)
4	C(O)Me	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1,5)	80°C, 5 h	2-chlorobutane (74)
5	C(O)Me	EtMeCH	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	80°C, 30 min	2-chlorobutane (100)
6	Ts <sup>f</sup>	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1,1)	50°C, 2 h	2-chlorobutane (90)
7	Ts	EtMeCH	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	50°C, 1 h	2-chlorobutane (100)
8	H	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>3</sub> SiCl (2,1)	80°C, 30 min	2-chloropropane (90)
9	C(O)Me	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>3</sub> SiCl (1,1)	80°C, 2 h	2-chloropropane (100)
10	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl (2,1)	80°C, 1 h	chlorocyclohexane (93) <sup>g</sup>
11	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	TA, 10 min	chlorocyclohexane (100)
12	SiMe <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl (1,1)	80°C, 1h	chlorocyclohexane (90) <sup>g</sup>
13	H	HexMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (2,1)	80°C, 1 h	2-chlorooctane (66) 3-chlorooctane (25) 4-chlorooctane (9)
14	H	HexMeCH	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	TA, 6 h	2-chlorooctane (70) 3-chlorooctane (25) 4-chlorooctane (5)
15	Ts	HexMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1,1)	50°C, 2 h	2-chlorooctane (66) 3-chlorooctane (27) 4-chlorooctane (7)
16	Ms <sup>f</sup>	HexMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1,1)	50°C, 2 h	2-chlorooctane (69) 3-chlorooctane (26) 4-chlorooctane (5)
17	H	PhCH <sub>2</sub> MeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (2,1)	80°C, 2 h	2-chloro-1-phénylpropane (100)
18	H	Me <sub>2</sub> CHMeCH	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	TA, 10 min	2-chloro-2-méthylbutane (100)

<sup>a-d</sup> Cf tableau I; <sup>e</sup> Chauffage au bain-marie porté à la température indiquée; <sup>f</sup> Ts : tosyte (*p*-toluènesulfonyl); Ms : mésyate (méthanesulfonyl); <sup>g</sup> + cyclohexène, 7% (entrée 10), 5% (entrée 12).

Deux cas d'isomérisation ont été observés :

- celle, totale, du 3-méthylbutan-2-ol en chlorure tertiaire, le 2-chloro-2-méthylbutane (entrée 18);
- celle, partielle, de l'octan-2-ol et de ses esters sulfoniques en 3- et 4-chlorooctanes (entrées 13-16).

La coupure halogénante des lactones conduit avec l'iodotriméthylsilane à des acides ω-iodocarboxyliques qui sont des synthons bifonctionnels intéressants [22]. La β-butyrolactone, dont la structure est celle d'un ester secondaire, est plus aisément ouverte par Me<sub>3</sub>SiCl en présence de BiCl<sub>3</sub> que les esters d'alcanols secondaires précédents (eq 6). La réaction a lieu à température ambiante.



#### • Alcanols primaires

Aucune réaction de chloration n'a été observée par Me<sub>3</sub>SiCl ou MeSiCl<sub>3</sub> en présence de BiCl<sub>3</sub> (10% mol) jusqu'à 100°C pour le butan-1-ol et ses esters, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OOCCH<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OTs.

L'halogénéation des alcools primaires et de leurs esters est possible avec Me<sub>3</sub>SiBr et Me<sub>3</sub>SiI (cf ci-après).

#### • Alcools benzyliques et alcools allyliques

Les chlorosilanes, en présence de BiCl<sub>3</sub>, sont de puissants agents de chloration des alcools benzyliques et allyliques (tableau III). Dans cette série, même les alcools primaires sont chlorés (entrées 1, 2, 6, 7, 10). Les secondaires réagissent à température ambiante avec Me<sub>3</sub>SiCl (entrées 4, 5, 8, 9). Un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiCl est suffisant, comme pour les alcanols tertiaires (eq 2); avec deux équivalents les réactions du tableau III sont quasiment instantanées.

Par suite de la grande facilité de chloration directe de ces alcools, il n'a pas été envisagé de chlorer leurs esters, certains d'entre eux, tels que les sulfonates allyliques, étant d'ailleurs instables [23]. Un seul exemple montre que cette réaction est au moins aussi aisée qu'avec les alcools eux-mêmes : un ester benzylique, l'acétate de benzyle (entrée 3), réagit rapidement avec Me<sub>3</sub>SiCl en présence de BiCl<sub>3</sub>, beaucoup plus rapidement qu'en présence de ICl (50°C, 17 h) [19].

Les alcools allyliques substitués donnent les dérivés chlorés correspondants avec transposition partielle (entrée 7) ou plus importante (entrées 8, 9, 11) de la double liaison carbone-carbone, sauf dans le cas de l'alcool cinnamique (entrée 10). Cette transposition, qui est habituelle dans ce type de réaction [24], s'applique en particulier à la préparation du chlorure de prényle (85% de pureté isomérique) (entrée 11).

**Tableau III.** Réactions d'alcools benzyliques et d'alcools allyliques<sup>a</sup> avec les chlorosilanes en présence de BiCl<sub>3</sub><sup>b</sup>.

Entrée	Σ	R	Chlorosilane	Conditions	Produit (Conv %) <sup>c</sup>
1	H	PhCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl (1,2) <sup>d</sup>	80°C <sup>e</sup> , 2 h	chlorure de benzyle (100)
2	H	PhCH <sub>2</sub>	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	TA <sup>e</sup> , 5 min	chlorure de benzyle (100)
3	C(O)Me	PhCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 1 h	chlorure de benzyle (100)
4	H	PhMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 30 min	1-chloro-1-phénylthane (100)
5	H	PhEtCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 20 min	1-chloro-1-phénylpropane (100)
6	H	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	MeSiCl <sub>3</sub> (1)	TA, 10 min	chlorure d'allyle (100)
7	H	<i>t</i> -MeCH=CHCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 15 min	1-chlorobut-2-ène (65) 3-chlorobut-1-ène (35)
8	H	CH <sub>2</sub> =CHMeCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 15 min	3-chlorobut-1-ène (40) 1-chlorobut-2-ène (60)
9	H	CH <sub>2</sub> =CHEtCH	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 15 min	3-chloropent-1-ène (40) 1-chloropent-2-ène (60)
10	H	<i>t</i> -PhCH=CHCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 5 min	chlorure de cinnamyle (100)
11	H	CH <sub>2</sub> =CHMe <sub>2</sub> C	Me <sub>3</sub> SiCl (1)	TA, 5 min	3-chloro-3-méthylbut-1-ène (15) 1-chloro-3-méthylbut-2-ène (85)

<sup>a-e</sup> Cf tableau II.**Tableau IV.** Réactions d'alcools et de quelques dérivés<sup>a</sup> avec le bromo- et l'iodotriméthylsilane catalysées par BiBr<sub>3</sub> et BiI<sub>3</sub><sup>b</sup>.

Entrée	Σ	R	Halogénosilane	Conditions	Produit (Conv %) <sup>c</sup>
1	H	Me	Me <sub>3</sub> SiBr <sup>d</sup>	TA, 1,5 h	bromométhane (98) <sup>f</sup>
2	H	Me	Me <sub>3</sub> SiI	TA, 1 h	iodométhane (100)
3	H	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C <sup>e</sup> , 1 h	1-bromobutane (95)
4	H	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> SiI	TA, 1,75 h	1-iodobutane (100)
5	C(O)Me	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C, 2,25 h	1-bromobutane (90)
6	C(O)Me	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> SiI	80°C, 1 h	1-iodobutane (98)
7	SiMe <sub>3</sub>	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C, 1 h	1-bromobutane (95)
8	SiMe <sub>3</sub>	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> SiI	80°C, 1 h	1-iodobutane (98)
9	H	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C, 15 min	2-bromobutane (98)
10	H	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiI	TA, 1 h	2-iodobutane (100)
11	SiMe <sub>3</sub>	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C, 30 min	2-bromobutane (96)
12	SiMe <sub>3</sub>	EtMeCH	Me <sub>3</sub> SiI	80°C, 15 min	2-iodobutane (100)
13	C(O)Me	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C, 2 h	2-bromopropane (90)
14	C(O)Me	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>3</sub> SiI	80°C, 15 min	2-iodopropane (98)
15	H	HexMeCH	Me <sub>3</sub> SiI	TA, 1 h	2-iodooctane (95) 3-iodooctane (5)
16	H	PhCH=CHCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiBr	TA, instant	bromure de cinnamyle (100)
17	H	PhCH=CHCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SiI	TA, instant	iodure de cinnamyle (100)
18		γ-butyrolactone	Me <sub>3</sub> SiBr	80°C, 1 h	4-bromobutanoate de triméthylsilyle (96)
19		γ-butyrolactone	Me <sub>3</sub> SiI	80°C, 15 min	4-iodobutanoate de triméthylsilyle (100)

<sup>a-c,e</sup> Cf tableau 2; <sup>d</sup> Rapport molaire Me<sub>3</sub>SiX/ROΣ = 1; <sup>f</sup> Conversion calculée d'après la quantité de (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O formée.

*Bromation et iodation d'alcools, de leurs esters et éthers silylés par Me<sub>3</sub>SiBr et Me<sub>3</sub>SiI en présence de l'halogénure de bismuth (III) correspondant*

Le bromotriméthylsilane est capable de réaliser sans catalyseur la bromation des alcools [15], mais, pour les alcanols primaires et secondaires, la réaction est difficile : par exemple 46 h à 50°C pour le propan-2-ol. Les esters et les alcoxysilanes ne sont pas désalkylés. L'utilisation du couple Me<sub>3</sub>SiCl/LiBr [24] au reflux de l'acétonitrile, ou de IBr comme catalyseur [19] accroît la réactivité de Me<sub>3</sub>SiBr.

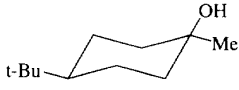
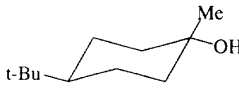
Les résultats obtenus en présence de BiBr<sub>3</sub> (tableau IV) montrent une exaltation très forte de la réactivité de Me<sub>3</sub>SiBr par rapport à ces travaux antérieurs :

– la bromo-désalkylation des esters primaires et secondaires est totale par chauffage au bain-marie à 80°C, en des temps relativement courts (entrées 5, 13); la γ-butyrolactone est ouverte en 1 h (entrée 18) alors que cette réaction nécessite sans catalyseur un chauffage de plusieurs heures à 100°C [26];

– la bromo-désalkylation des éthers silylés, y compris à chaîne primaire, est possible (entrées 7, 11);

– la bromation des alcools, y compris les primaires, est beaucoup plus rapide que dans les conditions déjà décrites [15, 25]; de 12 à 16 h au reflux de l'acétonitrile [25] on passe à une réaction instantanée à température ambiante avec l'alcool cinnamique (entrée 16) et à une réaction en 15 minutes à 80°C avec un alcool secondaire (entrée 9);

**Tableau V.** Analyse stéréochimique des réactions de chloration du (*R*)-(-)-octan-2-ol, du (*R*)-(-)-2-mésyloctane et du 4-*t*-butyl-1-méthylcyclohexanol par Me<sub>3</sub>SiCl en présence de BiCl<sub>3</sub><sup>a</sup>.

Entrée	Substrat	Produits (%) <sup>b</sup>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ee (%) <sup>c</sup> ou rapport <i>cis/trans</i>
1	(-)-octan-2-ol	2-chlorooctane (66) 3-chlorooctane (25) 4-chlorooctane (9)	+ 11,1 <sup>°d</sup>	50 0 0
2	(-)-2-mésyloctane <sup>e</sup>	2-chlorooctane (69) 3-chlorooctane (26) 4-chlorooctane (5)	+ 11,9 <sup>°d</sup>	49 0 0
3	 <i>cis/trans</i> = 94/6	4- <i>t</i> -butyl-1-chloro- 1-méthylcyclohexane		85/15 <sup>f</sup>
4	 <i>cis/trans</i> = 1/99	4- <i>t</i> -butyl-1-chloro- 1-méthylcyclohexane		78/22 <sup>f</sup>

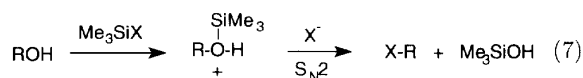
<sup>a</sup> Conditions expérimentales : tableau I pour le 4-*t*-butyl-1-méthylcyclohexanol (TA), tableau II pour l'octanol (80°C) et son mésyloctane (50°C); <sup>b</sup> Analyse effectuée par CPG\* (colonne chirale) et RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (voir partie expérimentale) pour les chlorooctanes, par RMN pour les chlorocyclohexanes; <sup>c</sup> Excès énantiomérique mesuré par CPG\*; <sup>d</sup> Pouvoir rotatoire mesuré dans le chloroforme; (*S*)-(+)-2-chlorooctane : [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 33,4° [33]; <sup>e</sup> Pureté optique ≤ 98% (CPG\*); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -14,0°; <sup>f</sup> RMN <sup>13</sup>C [40c].

– en outre, la plupart des réactions antérieurement décrites mettent en jeu un excès de Me<sub>3</sub>SiBr [15, 25], alors qu'un seul équivalent suffit en présence de BiBr<sub>3</sub> (éq 2, X = Br).

Bien que l'*iodotriméthylsilane* soit le seul halogéno-triméthylsilane apte à réaliser sans catalyseur l'halogénéation de nombreuses fonctions organiques [14], la présence, en quantité catalytique, de BiI<sub>3</sub> accroît notablement cette activité (tableau IV). Toujours avec un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiI (éq 2, X = I), l'iodation des alcools (entrées 2, 4, 10, 15, 17), en particulier des alcools primaires et secondaires, l'iodo-désalkylation des esters (entrées 6, 14, 19) et des éthers silylés (entrées 8, 12) sont beaucoup plus rapides que dans les conditions antérieurement décrites [27].

## Discussion et mécanisme réactionnel

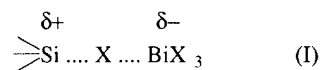
L'*iodotriméthylsilane* réagit avec la plupart des fonctions organiques pour donner essentiellement des réactions de substitution au niveau d'un atome de carbone tétraédrique porteur d'un atome d'oxygène [14]. Il a été considéré par Olah comme un réactif dur-mou («hard-soft reagent»), le silicium (ou l'ion silicénium Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>) étant l'acide dur et l'iode (I<sup>-</sup>) la base molle. Le mécanisme d'iodation des alcools par Me<sub>3</sub>SiI a été interprété comme suit (éq 7 et 8, X = I) :



Le même mécanisme a été proposé pour la bromation par Me<sub>3</sub>SiBr [15] (X = Br).

Les halogénosilanes, en particulier les chlorosilanes, réagissent avec les composés à hydrogène mobile comme les alcools selon un processus S<sub>N</sub>2-Si [28], dont les applications en protection fonctionnelle sont bien connues [29]. La question qui se pose au vu des résultats décrits dans ce travail est celle d'une activation tout à fait exceptionnelle de la liaison silicium-halogène par BiX<sub>3</sub>, alors que les acides de Lewis forts, comme AlCl<sub>3</sub> ou TiCl<sub>4</sub>, sont incapables de la réaliser, ce que nous avons vérifié. Calas [21] a aussi signalé l'inefficacité de AlCl<sub>3</sub> dans la coupure des éthers par les chlorotrialkylsilanes.

Nous pensons que cette activation pourrait s'exercer grâce à la formation d'une interaction du type I, probablement peu stable, dans laquelle BiX<sub>3</sub> jouerait le rôle d'un accélérateur électrophile. Dans ce «complexe», la partie BiX<sub>4</sub><sup>-</sup> serait la base molle, nettement plus molle que la partie X<sup>-</sup> dans Me<sub>3</sub>SiX, en particulier lorsque X = Cl. Un affaiblissement notable de la liaison Si-X interviendrait, conduisant à la *génération in situ* d'un ion silicénium [30]. De tels complexes ont déjà été envisagés par Olah avec les acides de Lewis classiques comme les halogénures de bore et d'aluminium [31], et mis en évidence par RMN <sup>29</sup>Si dans quelques cas (bromosilanes) dans un solvant non coordonnant (CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>). Nos tentatives pour répéter ces expériences ont échoué par suite de l'insolubilité des halogénures de bismuth dans les solvants non coordonnants.



Une approche stéréochimique du mécanisme réactionnel a été envisagée : chloration du (*R*)-(-)-octan-2-ol, de son mésyloctane, et d'un alcool tertiaire, le 4-*t*-butyl-

1-méthylcyclohexanol (tableau V). Malgré la présence d'isomères de chaîne du 2-chlorooctane, le simple examen du pouvoir rotatoire du mélange de chlorooctanes, indique une réaction qui inverse la configuration du carbone-2. L'analyse complète du mélange a pu être effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne chirale (voir partie expérimentale). Le (*R*)-(-)-octan-2-ol et le (*R*)-(-)-2-métyloctane donnent des résultats comparables. La présence des deux isomères, le 3- et le 4-chlorooctane, peut provenir soit d'une isomérisation d'un ion carbenium intermédiaire ( $S_N1$ ), soit d'une isomérisation du 2-chlorooctane après réaction. Cette deuxième hypothèse est la plus probable, car le ( $\pm$ )-2-chlorooctane préparé pur [32] s'isomérisait partiellement en 3- et 4-chlorooctane en présence de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  et  $\text{BiCl}_3$  dans les mêmes conditions expérimentales.

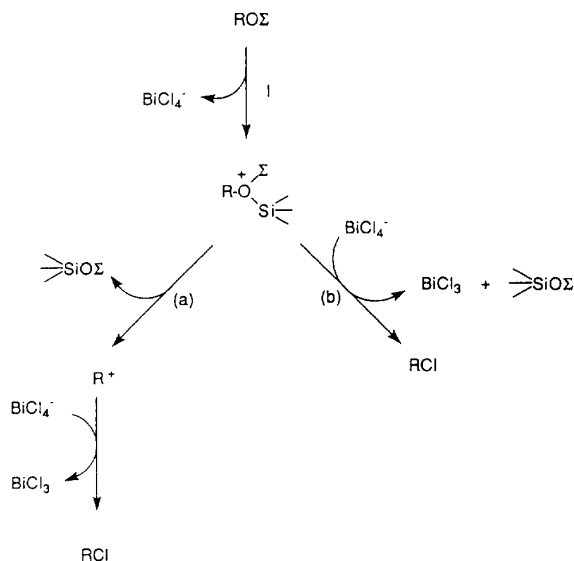
La chloration des deux isomères géométriques *cis* et *trans* du 4-*t*-butyl-1-méthylcyclohexanol est stéréosélective, et conduit majoritairement, 85 et 78% respectivement, à l'isomère *cis* du 4-*t*-butyl-1-chlorocyclohexane (tableau V, entrées 3 et 4). Ce résultat, obtenu à température ambiante, serait significatif d'un mécanisme  $S_N1$ .

Le mécanisme de chloration des alcanols par les chlorosilanes, catalysée par  $\text{BiCl}_3$ , présente toutes les caractéristiques d'un processus de substitution nucléophile avec ses aspects habituels pouvant s'interpréter par la voie  $S_N1$  (schéma 2, voie a) ou  $S_N2$  (schéma 2, voie b) selon le type d'alcool considéré. Si un alcool secondaire comme l'octan-2-ol donne préférentiellement un mécanisme  $S_N2$ , un autre, comme le 3-méthylbutan-2-ol, qui se transforme en 2-chloro-2-méthylbutane (tableau II, entrée 18), ferait intervenir un mécanisme  $S_N1$ . Dans ces conditions, le réarrangement partiel des alcools allyliques est tout à fait significatif de l'intervention des mécanismes  $S_N2'$  ou  $S_N1'$  [24]. Les rapports d'isomères des chlorures allyliques seraient plutôt en faveur d'une compétition  $S_N2 - S_N2'$  : produit  $S_N2$ , 65 à 100% (tableau III, entrées 7, 10), produit  $S_N2'$ , 60 à 85% (entrées 8, 9, 11).

Si les deux voies, a et b, du mécanisme proposé (schéma 2) décrivent toutes les réactions d'halogénéation étudiées (alcools, esters, éthers silylés), une question se pose en ce qui concerne les alcools : l'halogénure d'hydrogène issu des réactions 3 ou 8 intervient-il dans le mécanisme d'halogénéation ( $\text{ROH} + \text{HX} = \text{RX} + \text{H}_2\text{O}$ ) (éq 9) ?

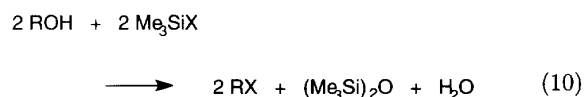
#### Cas des réactions d'halogénéation des alcools faisant intervenir 1 équivalent de $\text{Me}_3\text{SiX}$ (tableaux I, III et IV)

L'addition des équations 7, 8 et 9 conduit à l'équation globale 10. Il est difficile de ne pas envisager ce deuxième mécanisme dans les réactions de chloration (tableaux I et III), de bromation et d'iodation (tableau V) des alcools dont la stœchiométrie est celle de l'équation 10. D'ailleurs, un essai complémentaire de chloration d'un de ces alcools en présence d'un piège à HCl ne nécessite plus un mais deux équivalents de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [34]. Dans ce cas, la réaction 9 n'intervient plus, et la chloration de l'alcool est effectuée en totalité selon la réaction 2 (ou 7). Par conséquent, même si la chloration



**Schéma 2.** Mécanisme proposé de chloration des alcools ( $\Sigma=\text{H}$ ) et de chloro-désalkylation des esters ( $\Sigma=\text{C}(\text{O})\text{R}'$ ,  $\text{SO}_2\text{R}'$ ) et des éthers silylés ( $\Sigma=\text{Si}\langle$ ) par le complexe I [avec les alcanols secondaires, l'alcool ROH est préalablement silylé ( $\Sigma=\text{Si}\langle$ ) (éq 3)].

de ces alcools (*t*-BuOH [35], alcools allyliques [36]) par HCl exige un excès de ce réactif, à l'état gazeux ou en solution aqueuse concentrée, conditions non réalisées ici, le mécanisme d'halogénéation des alcools faisant intervenir un équivalent de  $\text{Me}_3\text{SiX}$  (tableaux I, III et IV) peut être décrit par l'ensemble des équations 7 (ou 2) à 10.



#### Cas des alcanols secondaires (2 équivalents de $\text{Me}_3\text{SiCl}$ )

Les alcooxysilanes peuvent réagir avec HCl pour donner le chlorure d'alkyle correspondant [37]. Cependant, la chloration par HCl (issu de la réaction 3) ne saurait jouer un rôle important ici pour diverses raisons :

- c'est une réaction équilibrée qui exige un grand excès de HCl;
- la chloration devrait être possible avec les alcanols primaires alors qu'elle n'a pas lieu dans les conditions opératoires;
- la chloration des alcooxysilanes dérivés des alcools secondaires (tableau II, entrées 3 et 12) est aussi facile en l'absence de HCl;
- la réaction de chloration du cyclohexanol effectuée en deux étapes (éq 3 et 4) permet d'identifier l'alcooxysilane  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{OSiMe}_3$ , qui n'est chloré qu'après l'ajout d'un deuxième équivalent de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [38].

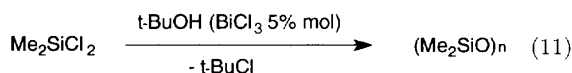
Le mécanisme de chloration des alcanols secondaires par deux équivalents de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  est convenablement décrit par les équations 3 à 5.

## Nouveau procédé de synthèse de siloxanes ou polysiloxanes en milieu non aqueux

L'hydrolyse est le procédé bien connu de formation de l'enchaînement siloxanique Si-O-Si à partir de deux liaisons Si-Cl. C'est le procédé de synthèse des silicones.

La réaction 1, si elle est une voie de synthèse de dérivés organiques chlorés (RCl) conduit aussi à un siloxane (ou à un polysiloxane), et peut également être considérée comme une *alcoolyse catalytique des chlorosilanes*. Elle constitue un nouveau procédé de synthèse de siloxanes *en milieu non aqueux*, dans des conditions particulièrement douces.

Par exemple, nous avons obtenu en quelques minutes, à température ambiante, la transformation quantitative du dichlorodiméthylsilane par l'alcool *t*-butylique, après élimination du chlorure de *t*-butyle volatil comme seul produit secondaire (éq 11).



L'alcool isopropylique, qui fournit le chlorure d'isopropyle également volatil, conduit au même résultat, mais la réaction nécessite un chauffage à 80°C comme avec les autres alcools secondaires (tableau II), et fait intervenir un couplage Si-OR/Si-Cl dans l'étape de polymérisation (éq 4).

Par suite de la possibilité de catalyser par BiCl<sub>3</sub> ce couplage entre un chlorosilane et un alcoxy silane, le développement de cette méthode dans la chimie des organosilanes [39], en particulier dans les milieux non aqueux [20b], qui ne peuvent être abordés ici, paraît très prometteur.

## Conclusion

Les halogénures de bismuth (III) sont de puissants activateurs de la liaison silicium-halogène. *En quantité catalytique*, BiCl<sub>3</sub> transforme les chlorosilanes en agents de chloration des alcools, et en agents de chloro-désalkylation des éthers silylés et des esters carboxyliques ou sulfoniques. Le mécanisme ferait intervenir une interaction Si-Cl...BiCl<sub>3</sub>, réactif dur-mou, générateur d'un *cation silicénium* >Si<sup>+</sup>-oxophile qui se lierait à l'oxygène de la liaison C-O pour donner un ion oxonium, déplacé au niveau du carbone par BiCl<sub>4</sub><sup>-</sup> selon un mécanisme de substitution nucléophile (S<sub>N</sub>2 ou S<sub>N</sub>1). La réaction est stéréosélective (inversion de configuration du carbone) sur le *R*-(-)-octan-2-ol et son mésylate. Les alcanols tertiaires, les alcools benzyliques et allyliques sont les plus réactifs, ces derniers conduisant au produit S<sub>N</sub>2 ou/et au produit S<sub>N</sub>2'. L'activation des liaisons Si-Br et Si-I dans le bromo- et l'iodotriméthylsilane par BiBr<sub>3</sub> et BiI<sub>3</sub> a également été mise en évidence sur les réactions de bromation et d'iodation des mêmes fonctions alcool, ester et éther silylé.

Dans les réactions des alcools mettant en jeu un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiX, l'intervention de HX dans le processus d'halogénéation est probable (éq 7 à 10). Dans la chloration des alcanols secondaires cette intervention est exclue (éq 3 et 4).

L'halo-désalkylation des éthers silylés et des esters, qui demande un seul équivalent de Me<sub>3</sub>SiX, est bien décrite par l'équation 2 et le schéma 2.

Ces résultats apportent également un argument complémentaire au mécanisme proposé pour la réaction d'aldolisation de Mukaiyama catalysée par les halogénures de bismuth (III) [10b, c], dans lequel une activation par BiX<sub>3</sub> (X = Cl, I) du chlorosilane intermédiaire avait été envisagée.

Les perspectives de cette activation sont très larges, à la fois quant aux applications immédiates, telles que :

- l'halogénéation de fonctions organiques *en milieu neutre*, en particulier la chloration par les chlorosilanes ;
- la déprotection *en milieu neutre* de fonctions organiques telles que le groupe carboxylique préalablement protégé sous forme ester [40] ;

- l'alcoolyse des chlorosilanes et les réactions d'échange au niveau des organosilanes *en milieu non aqueux* ;

et quant aux potentialités qu'elle ouvre dans le domaine plus général de l'hétérochimie.

## Partie expérimentale

### Appareillages

Les spectres de RMN du proton (80 MHz ou 400 MHz), du carbone 13 (100 MHz) et du silicium 29 (59,6 MHz) ont été réalisés sur des spectromètres Bruker ; les déplacements chimiques par rapport au TMS (δ) sont exprimés en ppm.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne SE 30 (5 m), par CPG\* sur colonne chirale G-TA (trifluoroacétate de γ-cyclodextrine, 30 m × 0,25 mm) avec une colonne de garde de silice inactivée (5 m), et par CPG/SM sur un spectromètre Hewlett-Packard 5989 A (impact électronique 70 eV), couplé à un chromatographe GC 5890 muni d'une colonne capillaire HP1 (film silicone, 12 m × 0,2 mm).

### Réactants

Les halogénures de bismuth (III), les alcools et la plupart des esters utilisés, ainsi que les halogénosilanes sont commerciaux. Les chlorosilanes ont été distillés sur magnésium avant emploi et conservés sous argon.

Les sulfonates (tosylates et mésylates) ont été préparés à partir des alcools correspondants selon la méthode habituelle [41].

Analyse du (*R*)-(-)-2-mésyloctane préparé à partir du (*R*)-(-)-octan-2-ol :

RMN <sup>1</sup>H (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 4,77 (sextuplet, 1H, *J* = 6,2 Hz, CHO) 2,95 (s, 3H, MeS) 1 à 1,80 (m, 10H, CH<sub>2</sub>) 1,4 (doublet, 3H, *J* = 6,2 Hz, CH-Me) 0,88 (triplet, 3H, *J* = 5,6 Hz, CH<sub>2</sub>-Me) ;

Pouvoir rotatoire : [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -14° (CHCl<sub>3</sub>) ;

CPG\* (four à 150°C ; injecteur et détecteur à 210°C ; azote 0,8 bar) : produit optiquement pur à la précision de l'analyse (≥ 98%), 1 pic à *t*<sub>R</sub> = 15,4 min [Le (±)-2-mésyloctane donne deux pics d'égale intensité à *t*<sub>R</sub> = 15,5 et 20,4 min].

Les isomères *cis* et *trans* du 4-*t*-butyl-1-méthylcyclohexanol ont été préparés selon deux procédés distincts par action du méthyllithium sur la 4-*t*-butylcyclohexanone soit en présence de CuI (*cis/trans* = 4/96) [42a], soit en présence de bis(2,6-di-*t*-butyl-4-méthylphénolate) de méthylaluminium (MAD) (*cis/trans* = 1/99) [42b], et identifiés par RMN <sup>13</sup>C [42c].

### Mode opératoire de chloration par un chlorosilane

Le procédé de chloration d'un alcool et le choix du réactif dépendent du but à atteindre : préparation d'un chlorure RCl ou préparation d'un siloxane ou d'un polysiloxane. Dans le premier cas, le choix du chlorosilane doit permettre une séparation aisée du chlorure RCl en présence du siloxane (ou polysiloxane) formé. Me<sub>3</sub>SiCl donnant (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O (Eb 100°C) après réaction, ce chlorosilane convient pour la préparation des chlorures RCl volatils et non volatils ; pour les autres chlorures, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> ou MeSiCl<sub>3</sub> (ou d'autres chlorosilanes analogues lourds tels que les phénylchlorosilanes) sont recommandés.

Le mode opératoire typique est effectué *sans solvant*, ce qui permet la préparation des chlorures RCl volatils. Des solvants tels que le dichlorométhane ou les trichloroéthanes peuvent éventuellement être utilisés.

Le suivi de la réaction est possible par CPG et RMN, en particulier <sup>1</sup>H, par les signaux caractéristiques du substrat et du chlorure RCl, et l'évolution des singulets SiMe respectifs du méthylchlorosilane et du méthylsiloxane formé.

Le produit chloré RCl peut être directement prélevé du mélange réactionnel, ou bien celui-ci est traité par une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium, la phase organique extraite, séchée et distillée.

L'identification des chlorures RCl est effectuée par RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C), et par spectrométrie de masse (CPG-SM).

Quelques exemples sont donnés ci-après.

Le procédé expérimental est identique pour les réactions de bromation par Me<sub>3</sub>SiBr/BiBr<sub>3</sub> et d'iodation par Me<sub>3</sub>SiI/BiI<sub>3</sub>.

#### • Chloration de l'alcool cinnamique (3-phénylprop-2-én-1-ol)

A 6,71 g (0,05 mol) d'alcool cinnamique et 0,79 g (2,5 mmol) de BiCl<sub>3</sub> contenus dans un ballon relié à une cartouche desséchante de CaCl<sub>2</sub>, on ajoute à la seringue, en agitant, sous atmosphère d'azote, et par petites fractions, 5,43 g (0,05 mol) de Me<sub>3</sub>SiCl. Après 5 min, la phase supérieure, analysée par CPG et RMN indique une conversion totale de l'alcool cinnamique (tableau III, entrée 10). Le mélange est traité par une solution saturée de bicarbonate de sodium, et la phase organique extraite trois fois à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium, la phase organique est distillée. Masse de chlorure de cinnamyle obtenue : 7,25 g.

Eb : 104°C/10 mmHg. Rdt 95%.

RMN (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 4,25 (doublet, 2H, *J* = 6,4 Hz, CH<sub>2</sub>Cl) 6,35 et 6,65 (2H, CH=CH, partie AB d'un système ABX<sub>2</sub>, *J*<sub>AB</sub> (*trans*) = 15,8 Hz, *J*<sub>AX</sub> = 0, *J*<sub>BX</sub> = 6,4 Hz) 7,26-7,45 (m, 5H, Ph).

#### • Chloration de l'octan-2-ol

##### ■ Par Me<sub>3</sub>SiCl

Dans un ballon à trois tubulures de 100 mL, on introduit 3 g (23 mmol) d'octan-2-ol, 0,36 g (1,14 mmol) de BiCl<sub>3</sub>, et 5,22 g (48 mmol) de Me<sub>3</sub>SiCl. Le mélange est chauffé, sous agitation et sous atmosphère d'azote, au bain-marie (80°C) pendant 2 h. Une analyse par CPG et RMN montre que la conversion de l'octanol est totale (tableau II, entrée 13). Après un traitement comme ci-dessus, le 2-chlorooctane est isolé par distillation. Eb : 61-62°C/17 mmHg. Masse obtenue : 2,90 g. Rdt 85%.

Analyse du brut réactionnel :

par RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : signaux caractéristiques de 3 isomères ; le 2-chlorooctane, le plus abondant [δ 3,97 (sextuplet, CHCl) ; 1,45 (doublet, CH-CH<sub>3</sub>)], le 3-chlorooctane [δ 3,79 (m, CHCl) ; 0,98 (triplet, CHCl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)] et le 4-chlorooctane, le moins abondant [δ 3,85 (m, CHCl)] ;

par RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : présence de 3 pics à δ 58,9 (le plus intense) ; 65,8 et 63,9 (le moins intense) correspondant au carbone CHCl dans les trois chlorooctanes isomères ;

par CPG\* (four à 60°C ; injecteur et détecteur à 190°C ; azote 0,8 bar) : 2-chlorooctane (66%, 1 paire d'énantiomères, *t*<sub>R</sub> = 21,1 et 23,2 min), 3-chlorooctane (25%, 1 paire d'énantiomères, *t*<sub>R</sub> = 24,2 et 26,2 min), 4-chlorooctane (9%, 1 pic, énantiomères non séparés, *t*<sub>R</sub> = 27,2 min). Dans le cas de la chloration du *R*-(-)-octan-2-ol (tableau V, entrée 1) cette analyse a permis de déterminer la stéréochimie de la réaction : pour le 2-chlorooctane, l'énantiomère le plus abondant est le plus retenu (ee 50%), le 3-chlorooctane est sous forme racémique, les énantiomères du 4-chlorooctane, probablement racémique, ne sont pas séparés.

##### ■ Par MeSiCl<sub>3</sub>

A partir de 3 g (23 mmol) d'octan-2-ol, 0,36 g (1,14 mmol) de BiCl<sub>3</sub>, et 3,44 g (23 mmol) de MeSiCl<sub>3</sub>, la réaction est effectuée à température ambiante pendant 6 h. Après le même traitement que ci-dessus, l'analyse conduit à un mélange de 2-chlorooctane (70%), 3-chlorooctane (25%) et 4-chlorooctane (5%).

#### • t-Butanolyse du dichlorodiméthylsilane

A 7,41 g (0,1 mol) de *t*-butanol et 1,57 g (5 mmol) de BiCl<sub>3</sub> on additionne 6,45 g (0,05 mol) de Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Après 30 min d'agitation, la phase supérieure est extraite et le chlorure de *t*-butyle volatil est éliminé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. La RMN <sup>29</sup>Si du résidu huileux montre quatre signaux principaux à δ -19,0 ; -21,4 ; -21,7 et -22,1 ppm indiquant la présence de polydiméthylsiloxanes (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub> [43], avec un pic majoritaire à -19,0 ppm pour *n* = 4. Masse obtenue : 3,55 g. Rdt 96%.

### Remerciements

Les auteurs remercient la Société Rhône-Poulenc pour un soutien financier, et le Dr Anne Robert (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse) pour son aimable collaboration dans l'analyse par CPG\*.

### Références et notes

- 1 Communication préliminaire : Labrouillère M, Le Roux C, Gaspard-Iloughmane H, Dubac J, *Synlett* (1994) 723
- 2 a) Barton DHR, Kitchen JP, Lester DJ, Motherwell WB, Papoula MTB, *Tetrahedron* (1981) 31 (Suppl 1), 73  
b) Barton DHR, Finet JP, *Pure Appl Chem* (1987) 59, 937 et références citées
- 3 Brégeault JM, Faraj M, Martin J, Martin C, *New J Chem* (1987) 11, 337
- 4 a) Wolfs MMJ, Batist PA, *J Catal* (1974) 32, 25  
b) Grasselli RK, Burrington JD, *Ind Eng Proc Res Dev* (1984) 23, 393
- 5 Zemco T, Duñach E, Postel M, *Tetrahedron Lett* (1993) 34, 2601
- 6 Prajapati D, Sandhu JS, *Chem Lett* (1992) 1945
- 7 Dubac J, Labrouillère M, Laporterie A, Desmurs JR, *Demande de Brevet Français* (1994) 94.10253
- 8 Wada M, Takeichi E, Matsumoto T, *Bull Chem Soc Jpn* (1991) 64, 990
- 9 Le Roux C, *Thèse*, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1993) n°1532
- 10 a) Le Roux C, Maraval M, Borredon ME, Gaspard-Iloughmane H, Dubac J, *Tetrahedron Lett* (1992) 33, 1053  
b) Le Roux C, Gaspard-Iloughmane H, Dubac J, Jaud



- J, Vignaux P, *J Org Chem* (1993) 58, 1835  
 c) Dubac J, Le Roux C, Gaspard-Iloughmane H, *Organosilicon Chemistry (Proceedings of the Xth Int Symp)*, Marciniak B, Chojnowski J, Ed; Gordon and Breach, Langhorne, Pen, USA, (1994), sous presse
- 11 Le Roux C, Gaspard-Iloughmane H, Dubac J, *Bull Soc Chim Fr* (1993) 130, 832
  - 12 Le Roux C, Gaspard-Iloughmane H, Dubac J, *Xth Int Symp on Organosilicon Chemistry*, Poznan, August 15-20 (1993) P31
  - 13 Le Roux C, Gaspard-Iloughmane H, Dubac J, *J Org Chem* (1994) 59, 2238
  - 14 Olah GA, Narang SC, *Tetrahedron* (1982) 38, 2225 et références citées
  - 15 Jung ME, Hatfield GL, *Tetrahedron Lett* (1978) 4483
  - 16 Larock RC, *Comprehensive Organic Transformations. A guide to Functional Group Preparations*, VCH, New York, 1989, pp 353-363 et références citées
  - 17 Balme G, Fournet G, Goré J, *Tetrahedron Lett* (1986) 17, 190
  - 18 Lee JG, Kang KK, *J Org Chem* (1988) 53, 3634
  - 19 Friedrich EC, Delucca G, *J Org Chem* (1983) 48, 1678
  - 20 a) Gerrard W, Kilburn KD, *J Chem Soc* (1956) 1536  
 b) Corriu RJP, Leclercq D, Lefèvre P, Mutin PH, Vioux A, *J Non-Cryst Solids* (1992) 146, 301
  - 21 Calas R, *C R Acad Sci Paris* (1967) 264, 1402
  - 22 Référence 14, pp 2236-7 et références citées
  - 23 a) Stork G, Grieco PA, Gregson M, *Tetrahedron Lett* (1969) 1393  
 b) Ziegler FE, Klein SI, Pati UK, Wang TF, *J Am Chem Soc* (1985) 107, 2730
  - 24 Magid RM, *Tetrahedron* (1980) 36, 1901 et références citées
  - 25 Olah GA, Balaram Gupta BG, Malhotra R, Narang SC, *J Org Chem* (1980) 45, 1638
  - 26 Kricheldorf HR, *Angew Chem Int Ed Engl* (1979) 18, 689
  - 27 Référence 14, pp 2229-36, 2258-61 et références citées
  - 28 a) Sommer LH, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York, 1965  
 b) Corriu RJP, Guérin C, Moreau JJE, *Topics in Stereochem* (1984) 15, 43
  - 29 Greene T, Wuts PGM, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1991, pp 68-87, 137-9, 160-2 et références citées
  - 30 Pour des articles récents concernant l'ion silicénium (ou silylénium, ou silylium) voir :  
 a) Pauling L, *Science* (1994) 263, 983  
 b) Olah GA, Rasul G, Li X, Buchholz, Sandford G, Prakash, *idem* (1994) 263, 983  
 c) Lambert JB, Zhang S, *idem* (1994) 263, 984  
 d) Reed CA, Xie Z, *idem* (1994) 263, 985  
 e) Chojnowski J, Stanczyk W, *Main Group Chem News* (1994) 2, 6
  - 31 Olah GA, Field LD, *Organometallics* (1982) 1, 1485
  - 32 Squires TG, Schmidt WW, McCandlish Jr CS, *J Org Chem* (1975) 40, 134
  - 33 Landini D, Quici S, Rolla F, *Synthesis* (1975) 430
  - 34 *Chloration de l'alcool t-butylque en présence d'un piège à HCl*. Le piège choisi, non nucléophile pour ne pas empoisonner le catalyseur ( $\text{BiCl}_3$ ), le tétraméthyléthylène, réagit à température ambiante avec HCl et donne un adduit aisément identifiable par RMN  $^1\text{H}$  parmi les autres composés présents. La réaction, conduite selon la stœchiométrie  $^t\text{BuOH}/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{BiCl}_3/\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$  1/1/0,05/5, a fourni le chlorure de t-butyle avec un rendement de 50% par rapport à l'alcool de départ, et le 2-chloro-2,3-diméthylbutane. L'ajout d'un deuxième équivalent de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  permet de réaliser la chloration complète de l'alcool initial.
  - 35 Norris JF, Olmsted AW, *Org Synth*, Vol 1 (1941) 144
  - 36 Mélendez E, Pardo M del C, *Bull Soc Chim Fr* (1974) 632
  - 37 Eaborn C, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960, pp 288 et 304
  - 38 *Chloration du cyclohexanol en deux étapes*. La réaction d'un équivalent de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  avec le cyclohexanol, dans les conditions du tableau II ( $80^\circ\text{C}$ ) conduit à l'alcoxy-silane  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{OSiMe}_3$  (95%), selon la réaction 3 (et à du cyclohexène, 5%), mais pas au chlorocyclohexane, même après un chauffage prolongé de 5 h. L'ajout d'un équivalent de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  et du catalyseur ( $\text{BiCl}_3$ , 5% mol) permet alors d'obtenir en 1 h le chlorocyclohexane (éq 4)
  - 39 Pluddeman EP, *Silane Coupling Agents*, 2nd ed, Plenum, New York, 1991, et références citées
  - 40 Référence 29, pp 227-65
  - 41 Fieser LF, Fieser M, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1967, Vol 1, pp 1180-1
  - 42 a) MacDonald TL, Still WC, *J Am Chem Soc* (1975) 97, 5280  
 b) Maruoka K, Itoh T, Sakurai M, Nonoshita K, Yamamoto H, *J Am Chem Soc* (1988) 110, 3588  
 c) Schneider H-J, Hoppen V, *J Org Chem* (1978) 43, 3866
  - 43 Marsman H,  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopic Results. Dans *NMR Basic Principles and Progress*; Diehl P, Fluck E, Kosfeld R, Eds; Springer, Berlin, 1981, pp 65-235