

Nouvelle méthode de prénylation au moyen de la β -méthyl- γ -triméthylsilyl-N-tert-butylcrotonaldimine

Moncef Bellassoued*, Malika Salemkour

Laboratoire de synthèse organométallique associé au CNRS, Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, place Jussieu, Tour 45, 75252 Paris cedex 05, France

(Reçu le 16 septembre 1996; accepté le 16 décembre 1996)

Summary — A new prenylation method using β -methyl- γ -triméthylsilyl-N-tert-butylcrotonaldimine. A γ -condensation of the silylated imine **2** with carbonyl compounds was achieved in DMSO at room temperature and in the presence of CsF as catalyst; δ -hydroxyenals **6** and dihydro-2H-pyranols **7** were obtained. However, when the reaction was carried out at 100 °C, β -methyldienals were directly isolated.

prenal / γ -condensation / regioselectivity / dienal / dihydro-2H-pyranol

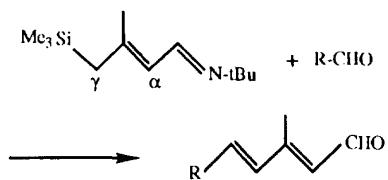
Résumé — La γ -condensation de l'imine silylee **2** sur les dérivés carbonylés est réalisée à température ambiante dans le DMSO et en présence d'une quantité catalytique (10 %) de CsF. On obtient ainsi, après hydrolyse de la fonction imine et du groupe siloxy, les δ -hydroxyénals **6** et les dihydro-2H-pyran-2-ols **7**. Cependant, quand la réaction est effectuée à 100 °C, on isole directement les β -méthyldienals **9**.

prenal / γ -condensation / régiosélectivité / diénal / dihydro-2H-pyranol

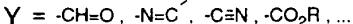
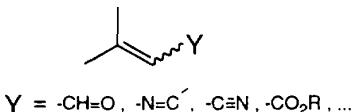
Introduction

Nous avons rapporté, dans un article récent [1], que la γ -triméthylsilyl-N-tert-butylcrotonaldimine (*N*-tert-butyl-4-(triméthylsilyl)but-2-én-1-imine) réagit avec les aldéhydes dans le sulfoxyde de diméthyle (DMSO), et en présence d'une quantité catalytique de fluorure de césum (10 %), pour conduire directement, après hydrolyse très douce de la fonction imine, aux (*E,E*)-diénals correspondants, avec une excellente sélectivité *E*.

Le présent travail, extension logique du précédent, concerne l'étude de la réaction des dérivés carbonylés avec l'imine silylee issue de l'aldéhyde β -méthylcrotonique (aldéhyde sénécioïque ou prenal) :



Cette étude se justifie par l'intérêt que présente l'introduction de l'enchaînement suivant au cours de la synthèse des rétinoïdes :



L'idée d'utiliser des synthons dérivés du prenal pour introduire un tel motif n'a pas échappé aux chimistes organiciens, puisque plusieurs équipes [2] ont utilisé différents réactifs issus de cet aldéhyde pour la synthèse du rétinol, précurseur de la vitamine A.

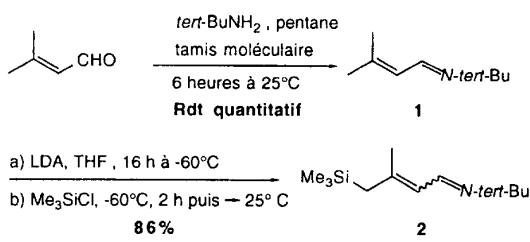
Préparation de la *N*-tert-butyl-3-méthyl-4-(triméthylsilyl)but-2-én-1-imine **2**

Cette imine monosilylée est préparée [3] selon le schéma réactionnel 1.

L'aldéhyde sénécioïque est transformé quantitative-ment en *tert*-butylimine **1** au moyen de la *tert*-butylamine, dans le pentane, en présence de tamis moléculaire. L'imine obtenue est directement déprotonnée par un équivalent de diisopropylamidure de lithium (LDA), dans le THF à -60 °C, puis silylée par action du chlorure de triméthylsilyle.

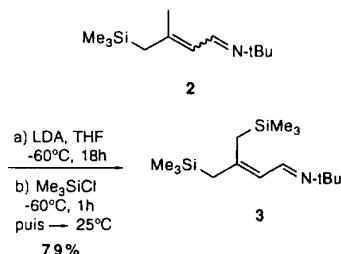
La réaction est totalement régiosélective ; en effet, seul le produit silyle en position γ est isolé. Cependant, on obtient un mélange de stéréoisomères conte-

* Correspondance et tirés à part



nant 70 à 80 % d'isomère *E* (le dosage stéréoisomérique a été effectué par RMN du proton sur le spectre du produit brut). Il est cependant possible, lors de la purification par distillation, d'enrichir le mélange en l'un ou l'autre des isomères, en fractionnant le produit distillé. On obtient ainsi divers mélanges de stéréoisomères (*E/Z* = 50:50, 25:75, etc); nous n'avons malheureusement pas pu séparer les deux isomères.

Cette imine monosilylée **2** peut être à son tour silylée une deuxième fois (en position γ') pour conduire au dérivé disilylé **3** avec un rendement de 79 % en produit distillé (schéma 2).



Réactivité vis-à-vis des aldéhydes

L'étude de la réactivité de l'imine monosilylée **2** vis-à-vis des aldéhydes a été effectuée sur le furfural (furane-2-carbaldéhyde) comme aldéhyde de référence. Cette étude porte aussi bien sur la réaction de condensation, qui conduit aux β -méthylénals fonctionnalisés **5**, que sur la réaction d'élimination menant aux β -méthyldénals **9**.

Réaction de condensation

En présence d'une quantité catalytique de CsF (10 % mol) dans le DMSO, l'aldimine silylée **2** réagit, à température ambiante (TA), avec le furfural, pour conduire exclusivement aux produits d'addition par le pôle γ . Deux δ -(triméthylsiloxy)énaldimines stéréoisomères **4** (*E* + *Z*) sont obtenues en proportion sensiblement égale à celle de l'imine silylée de départ : le rapport isomérique est donc conservé au cours de cette étape (schéma 3).

Le dosage, effectué sur les hydrogènes respectifs de la fonction imine, est directement réalisé sur le produit brut. Ces imines sont difficilement isolables par chromatographie sur silice, car cette technique de purification conduit à l'hydrolyse de la fonction imine [4] et,

par conséquent, aux aldéhydes correspondants. Il est cependant préférable de libérer la fonction aldéhyde avec une solution aqueuse de ZnCl₂. À ce stade, les δ -triméthylsiloxy- β -méthylénals **5a** sont séparés et purifiés par chromatographie éclair. Il est aussi possible de réaliser la coupure de la liaison oxygène-silicium en présence de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) et de méthanol. Dans ce cas, on constate que seul l'isomère *E* conduit au δ -hydroxy- β -méthylénal **6a** attendu. L'isomère *Z* conduit à un dihydro-2*H*-pyran-2-ol substitué **7a**.

La formation de **7a** peut s'expliquer par une cyclisation intramoléculaire (réaction d'hémiacétalisation) *in situ* du δ -hydroxy- β -méthylénal *Z* (schéma 4).

Ce genre de composé a déjà été obtenu par l'équipe de Duhamel [2f] lors de la réaction de l'énolate lithien du prénal avec les aldéhydes.

Afin de tester l'efficacité du réactif silylé **2**, nous l'avons opposé à différents dérivés carbonylés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Les aldéhydes aromatiques (entrées **c**, **d**, **f**) et hétéroaromatiques (entrées **a**, **b**) conduisent aux produits attendus avec de bons rendements. Remarquons que le triméthylacétaldéhyde, aldéhyde réputé encombré, réagit assez bien, puisque le δ -triméthylsiloxy β -méthylénal correspondant est obtenu avec un rendement de 60 % (entrée **e**). La benzophénone (entrée **g**) conduit à un rendement médiocre malgré un temps réactionnel assez long (18 h).

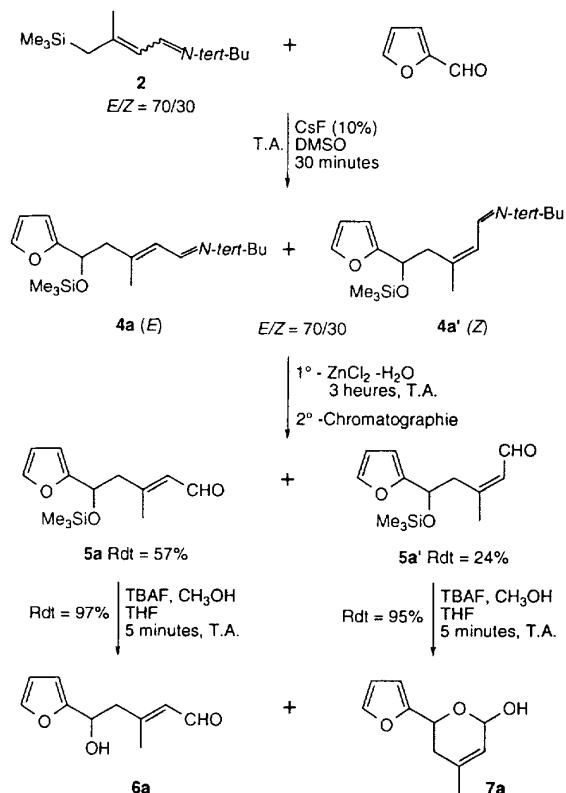
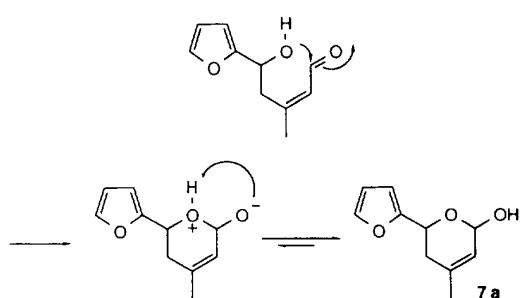


Tableau I. Réaction de l'imine silylee **2** avec les dérivés carbonylés.

Entrée	Dérivés carbonylés	3-Méthyl-5-siloxo énals 5	Rdt (%)	Rapport E/Z
a			81	70:30
b			71	76:24
c			79	76:24
d			75	75:25
e	<i>tert</i> -BuCHO		60	75:25
f			90	75:25
g			40	69:40

**Schéma 4****Réaction d'élimination**

Lorsque la réaction entre le 2-furfural et le dérivé silyle **2** est effectuée à température ambiante, puis le milieu réactionnel chauffé à 100 °C pendant 20 min, on obtient directement les β -méthyldiénaldimines **8** stéréoisomères. Ces dernières, mises en évidence à l'état brut par la RMN du proton (400 MHz), sont hydrolysées

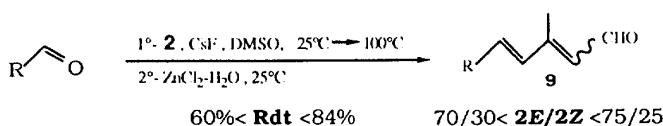
en diénals **9**, qui sont alors séparés et purifiés par chromatographie éclair (schéma 5). L'ion fluorure, qui s'est comporté comme nucléophile dans la réaction de condensation (en formant le complexe silicié pentacoordiné **2'**), réagit dans cette étape comme une base, en arrachant l'hydrogène en α de la double liaison carbone-carbone.

Divers aldéhydes ont ainsi été convertis en β -méthyl-diénals au moyen du réactif silyle **2**. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Nous avons ainsi réalisé en un seul pot, une réaction de condensation-élimination permettant l'introduction très aisée du motif de prénylation. Les ($2Z,4E$)-diénals peuvent être isomérisés en ($2E,4E$)-diénals, en présence d'iode et à la lumière du jour [5].

Conclusion

Nous avons élaboré une nouvelle méthode de prénylation simple et pratique au moyen de la *N*-*tert*-butyl-3-méthyl-4-(triméthysilyl)but-2-én-1-imine **2**.



60% < Rdt < 84% 70/30 < 2E/2Z < 75/25

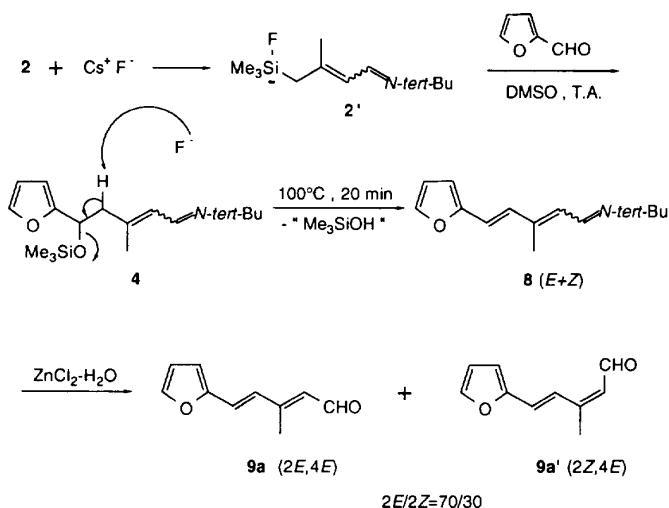


Schéma 5

Tableau II. Synthèse des 3-méthydiénals 9 au moyen du réactif silylé 2.

Entrée	Dérivés carbonylés	3-Méthydiénals 9	Rdt (%)	Rapport E/Z
a			78	75:25
b			70	70:30
c			76	75:25
d			84	72:28
e	<i>tert</i> -BuCHO	<i>tert</i> -Bu-3-méthyl-2-pentenal	60	75:25
f			20	57:43

Ce nouveau procédé, applicable surtout aux aldéhydes non énolisables, est très intéressant par sa simplicité et par la facilité de préparation du réactif silyle 2.

Partie expérimentale

Tous les dérivés carbonylés, les solvants, ainsi que les catalyseurs utilisés dans ce travail, ont été fournis par Aldrich

sans purification supplémentaire, sauf indication contraire. Le chlorotriméthylsilane est distillé sur magnésium et la diisopropylamine sur hydrure de calcium.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Bruker (AC 200 et ARX 400). Tous les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS interne, et les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre IR-FT UNICAM et sur un spectromètre Perkin-Elmer 1420. Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil

Thomas Hoover et n'ont pas été corrigés. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Centre de microanalyse de l'Université Pierre-et-Marie-Curie à Paris. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil ZAB HSQ Fisons Instruments (sous impact électronique (70 eV)). Les chromatographies ont été réalisées avec du gel de silice 60 Merck (230-400 mesh).

Préparation des *tert*-butylimines

• *N-tert-Butyl-3-méthylbut-2-én-1-imine 1*

À la solution de 3-méthylbut-2-énal (0,1 mol, 8,4 g), dans le pentane (20 mL), contenant le tamis moléculaire (10 g), est ajoutée goutte à goutte, la solution de *tert*-butylamine (0,11 mol, 8,03 g), dans le pentane (20 mL), à température ambiante et sous azote. La réaction est totale après 6 h de contact à température ambiante. On évapore le solvant sous vide partiel (12 mm Hg), et l'imine brute ainsi obtenue est utilisée telle quelle pour l'étape suivante. Il est toutefois possible de purifier l'imine brute par distillation sous pression réduite.

Eb : 68 °C/12 mm Hg; huile incolore qui jaunit à la lumière; stockage à -18 °C. Rdt = 85 % après distillation.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,19 (d, 1H, J = 9,19 Hz, H1); 6,02 (d, 1H, J = 9,19 Hz, H2); 1,93 (s, 3H, Me); 1,87 (s, 3H, Me); 1,22 (s, 9H, tBu).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 153,53 (C1); 145,17 (C3); 125,90 (C2); 56,48 (C1'); 29,43 (3 Me); 26,20 (Me); 18,26 (Me).

• *N-tert-Butyl-3-méthyl-4-(triméthylsilyl)but-2-én-1-imine 2*

Dans un tricol de 250 mL, équipé d'un chandelier (avec une arrivée d'azote et une ampoule à addition), d'un thermomètre et d'une agitation mécanique, on prépare une solution de LDA (0,1 mol) par action de la diisopropylamine (0,1 mol, 10,1 g) sur le *n*-butyllithium (0,1 mol, 62,5 mL, solution 1,6 M dans l'hexane), dans 20 mL de THF. L'imine 2 (0,08 mol, 11,12 g dans 10 mL de THF) est ajoutée goutte à goutte à -60 °C en 30 min. L'agitation est encore maintenue pendant 16 h à la même température. On ajoute alors le chlorure de triméthylsilyle (0,1 mol, 13 mL, -60 °C, 15 min). L'agitation est poursuivie pendant 2 h supplémentaires, puis on laisse la température revenir à l'ambiente. Un précipité blanc de LiCl apparaît. Le mélange est filtré sur cérite, les solvants évaporés, et le produit purifié par distillation sous vide. L'imine monosilylée est isolée sous forme d'un mélange de stéréoisomères (*E* + *Z*).

Eb : 49-51 °C/0,03 mm Hg; huile incolore. Rdt = 86 %.

SM-IE (du mélange 50:50) *m/z* (%) : 211 (M⁺, 82); 196 (37); 154 (52); 140 (76); 82 (36); 73 (100); 57 (50); 41 (28); 29 (17).

SM-HR (du mélange 50:50) : calc : 211,1756; tr : 211,1329 et 211,1756.

■ Isomère E

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,18 (d, 1H, J = 9,19 Hz, H1); 5,88 (d, 1H, J = 9,19 Hz, H2); 1,93 (s, 2H, H4); 1,70 (s, 3H, Me); 1,22 (s, 9H, tBu); 0,07 (s, 9H, SiMe₃).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 154,20 (C1); 147,86 (C3); 124,23 (C2); 56,41 (CN); 31,91 (C4); 29,82 (3 Me (tBu)); 19,43 (Me); -1,25 (SiMe₃).

■ Isomère Z

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,02 (d, 1H, J = 9,27 Hz, H1); 5,96 (d, 1H, J = 9,25 Hz, H2); 1,92 (s, 2H, H4); 1,86 (s, 3H, Me); 1,22 (s, 9H, tBu); 0,07 (s, 9H, SiMe₃).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 153,56 (C1); 147,86 (C3); 123,56 (C2); 56,41 (CN); 29,82 (3 Me (tBu)); 27,20 (Me); 24,76 (C4); 19,43 (Me); -1,25 (SiMe₃).

• 4,4-Bis(triméthylsilyl)-N-*tert*-butyl-3-méthylbut-2-én-1-imine 3

L'imine silylée 2 (0,1 mol, 21,1 g) dans le THF (10 mL), est ajoutée goutte à goutte à -60 °C au LDA (0,1 mol). La solution est agitée pendant 18 h à la même température. On ajoute ensuite le chlorure de triméthylsilyle (0,1 mol, 13 mL) à -60 °C. Après 1 h de contact, on laisse la température revenir à l'ambiente. On filtre sur cérite, on chasse les solvants, puis le résidu est distillé sous vide.

Eb : 69-71 °C/0,05 mm Hg; liquide incolore. Rdt = 79 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,98 (d, 1H, J = 9,38 Hz, H1); 5,72 (d, 1H, J = 9,57 Hz, H2); 1,76 (s, 2H, H4); 1,54 (s, 2H, H4); 1,27 (s, 9H, tBu); 0,00 (s, 18H, 2 SiMe₃).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 154,55 (C1); 151,36 (C3); 121,09 (C2); 32,11 (C4); 30,02 (3 Me (tBu)); 24,54 (C4); -0,84 (SiMe₃); -1,11 (SiMe₃).

SM-IE : *m/z* (%) : 210 (M⁺ - 73, 25); 168 (25); 154 (25); 147 (80); 75 (100); 57 (55); 43 (100).

Procédé général de synthèse des 5-triméthylsiloxy- (ou 5-hydroxy)-3-méthylénals 5

Dans un bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant avec arrivée d'azote, d'une ampoule et d'un thermomètre, on introduit l'aldéhyde (8,5 mmol) et le CsF (10 %, 0,85 mmol) dans le DMSO (3 mL) à température ambiante. On ajoute ensuite, à cette même température, l'aldimine 2 (10 mmol, 2,11 g) dans le DMSO (3 mL). La solution se colore en rouge. Après une demi-heure d'agitation (18 h pour la benzophénone), on extrait le produit de condensation à l'éther (2 × 20 mL), puis on lave la phase organique à l'eau (2 × 10 mL). L'hydrolyse de la fonction imine est réalisée dans l'éther (25 mL) avec une solution aqueuse de ZnCl₂ (2 g dans 20 mL d'eau), pendant 3 à 5 h, à 25 °C. On filtre sur cérite, puis on extrait la phase aqueuse à l'éther (2 × 25 mL). Les phases organiques sont lavées à l'eau (2 × 10 mL), puis séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

• 5-(2-Furyl)-3-méthyl-5-[(triméthylsilyl)oxy]pent-2-énals E et Z 5a et 5a'

Préparés à partir du furfural (8,5 mmol, 0,816 g) et de l'imine 2 selon le procédé décrit ci-dessus. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (6:1). On isole deux huiles colorées correspondant aux deux isomères *E* et *Z* dans un rapport *E/Z* = 70:30. Rdt = 81 %.

■ Isomère E 5a

IR : 1 675; 1 630; 1 610 cm⁻¹.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,96 (d, 1H, J = 7,95 Hz, H1); 7,35 (d, 1H, J = 1,98 Hz, H5'); 6,30 (dd, 1H, J = 3,11, 1,66 Hz, H4'); 6,18 (d, 1H, J = 3,15 Hz, H3'); 5,87 (d, 1H, J = 8,02 Hz, H2); 4,85 (dd, 1H, J = 7,44, 6,02 Hz, H5); 2,72-2,66 (m, 2H, H4); 2,14 (s, 3H, Me); 0,02 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃) δ : 191,09 (C1); 159,95 (C3); 155,63 (C2'); 142,03 (C5'); 129,88 (C2); 110,40 (C4'); 106,70 (C3'); 67,17 (C5); 47,63 (C4); 18,36 (Me); 0,04 (SiMe₃).

SM-IE : *m/z* (%) : 252 (M⁺, faible); 169 (100); 156 (5); 141 (18); 73 (70).

SM-HR : calc : 252,1181; tr : 252,1182.

■ Isomère Z 5a'

IR : 1 675; 1 600 cm⁻¹.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl₃) δ : 9,83 (d, 1H, J = 8,07 Hz, H1); 7,33 (d, 1H, J = 1,80 Hz, H5'); 6,29 (dd, 1H, J = 3,23, 1,84 Hz, H4'); 6,17 (d, 1H, J = 3,23 Hz, H3'); 5,91 (d, 1H, J = 8,05 Hz, H2); 4,82 (dd, 1H, J = 8,21, 4,82 Hz, H5); 3,13 (dd, 1H, J = 13,02, 8,23 Hz, H4); 2,86 (dd, 1H, J = 13,02, 4,83 Hz, H4); 1,93 (s, 3H, Me); -0,01 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl₃) δ : 191,65 (C1); 159,05 (C3); 155,66 (C2'); 142,13 (C5'); 130,88 (C2); 110,52 (C4'); 106,79 (C3'); 67,20 (C5); 40,27 (C4); 26,00 (Me); 0,00 (SiMe₃).

SM-IE : m/z (%) : 252 (M⁺, faible); 169 (100); 156 (7); 141 (21); 73 (65).

SM-HR : calc : 252,1181; tr : 252,1182.

• 3-Méthyl-5-(2-thiényle)-5-[(triméthylsilyl)oxy]pent-2-énals E et Z 5b et 5b'

Préparés à partir du thiophène-2-carbaldéhyde (8,5 mmol, 0,952 g) et de l'imine **2** selon le procédé décrit ci-dessus. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = éther de pétrole/acétate d'éthyle (6:1). On isole deux huiles jaunes correspondant aux deux isomères E et Z dans un rapport E/Z = 76:24. Rdt = 71 %.

■ Isomère E 5b

IR : 2 950; 2 850; 1 665; 1 630; 1 600; 1 095; 990; 900 cm⁻¹.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl₃) δ : 10,00 (d, 1H, J = 7,96 Hz, H1); 7,24 (d, 1H, J = 4,96 Hz, H5'); 6,94 (dd, 1H, J = 4,98, 3,53 Hz, H4'); 6,91 (d, 1H, J = 3,40 Hz, H3'); 5,92 (d, 1H, J = 8,03 Hz, H2); 5,13 (dd, 1H, J = 8,14, 4,92 Hz, H5); 2,73 (dd, 1H, J = 13,28, 8,04 Hz, H4); 2,62 (dd, 1H, J = 13,27, 4,82 Hz, H4); 2,20 (s, 3H, Me); 0,05 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,05 (C1); 159,97 (C3); 148,42 (C2'); 129,88 (C2); 126,48 (C4'); 124,50 (C5'); 123,35 (C3'); 69,91 (C5); 51,78 (C4); 15,54 (Me); 1,10 (SiMe₃).

SM-IE : m/z (%) : 268 (M⁺, faible); 185 (100); 178 (22); 141 (10); 113 (30); 97 (28); 84 (16); 73 (68).

SM-HR : calc : 268,0953; tr : 268,0952.

■ Isomère Z 5b'

IR : 2 940; 2 850; 1 661; 1 630; 1 600; 1 390; 1 370; 1 075; 900 cm⁻¹.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃) δ : 9,85 (d, 1H, J = 8,05 Hz, H1); 7,24 (d, 1H, J = 4,86 Hz, H5'); 6,95 (dd, 1H, J = 4,87, 3,49 Hz, H4'); 6,92 (d, 1H, J = 3,08 Hz, H3'); 5,98 (d, 1H, J = 8,14 Hz, H2); 5,11 (dd, 1H, J = 8,36, 4,35 Hz, H5); 3,16 (dd, 1H, J = 13,00, 8,43 Hz, H4); 2,81 (dd, 1H, J = 13,01, 4,36 Hz, H4); 2,00 (s, 3H, Me); 0,06 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl₃) δ : 191,66 (C1); 159,15 (C3); 148,48 (C2'); 130,75 (C2); 126,65 (C4'); 124,55 (C5'); 123,29 (C3'); 69,78 (C5); 44,58 (C4); 26,18 (Me); 0,00 (SiMe₃).

SM-IE : m/z (%) : 268 (M⁺, faible); 185 (100); 178 (8); 141 (20); 111 (8); 97 (15); 73 (75).

SM-HR : calc : 268,0953; tr : 268,0954.

• 3-Méthyl-5-phényl-5-[(triméthylsilyl)oxy]pent-2-énals E et Z 5c et 5c'

Préparés à partir du benzaldéhyde (8,5 mmol, 0,901 g) et de l'imine **2** selon le procédé décrit ci-dessus. Hydrolyse : 3 h 30. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (5:1). On isole deux huiles jaunes correspondant aux deux isomères E et Z dans un rapport E/Z = 76:24. Rdt = 79 %.

■ Isomère E 5c

IR : 1 670; 1 615; 1 605; 1 495; 1 450; 1 410 cm⁻¹.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃) δ : 9,99 (d, 1H, J = 8,00 Hz, H1); 7,35-7,25 (m, 5H arom); 5,90 (d, 1H, J = 7,94 Hz, H2); 4,85 (dd, 1H, J = 8,46, 4,47 Hz, H5); 2,60 (dd, 1H, J = 13,33, 8,55 Hz, H4); 2,49 (dd, 1H, J = 13,23, 4,35 Hz, H4); 2,19 (s, 3H, Me); 0,00 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,05 (C1); 160,82 (C3); 144,20 (C1'); 129,67 (C2); 128,33, 127,53 et 125,68 (5 C arom); 74,02 (C5); 51,55 (C4); 18,56 (Me); -0,01 (SiMe₃).

SM-IE : m/z (%) : 173 (M - 89, 100); 157 (12); 129 (28); 105 (22); 91 (41); 77 (25).

SM-HR : calc pour (M - 89 (OSiMe₃) = 173) : 173,0966; tr : 173,0996.

■ Isomère Z 5c'

IR : 1 670; 1 615; 1 605; 1 495; 1 450; 1 410; 1 165; 1 110 cm⁻¹.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃) δ : 9,83 (d, 1H, J = 7,99 Hz, H1); 7,28-7,25 (m, 5H arom); 5,97 (d, 1H, J = 7,99 Hz, H2); 4,83 (dd, 1H, J = 8,57, 3,95 Hz, H5); 3,05 (dd, 1H, J = 12,95, 8,62 Hz, H4); 2,66 (dd, 1H, J = 12,95, 3,88 Hz, H4); 1,98 (s, 3H, Me); -0,01 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,80 (C1); 159,81 (C3); 144,18 (C1'); 130,48 (C2); 128,50, 127,71 et 126,30 (5 C arom); 73,60 (C5); 44,22 (C4); 26,68 (Me); -0,01 (SiMe₃).

SM-IE : m/z (%) : 262 (M⁺, faible); 190 (5); 172 (10); 147 (10); 131 (19); 107 (29); 91 (18); 84 (100); 77 (32).

SM-HR : calc : 262,1389; tr : 262,1390.

• 5-(4-Chlorophényle)-3-méthyl-5-[(triméthylsilyl)oxy]pent-2-énals E et Z 5d et 5d'

Préparés à partir du 4-chlorobenzaldéhyde (8,5 mmol, 1,194 g) et de l'imine **2** selon le procédé décrit ci-dessus. Hydrolyse : 4 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (8:1). On obtient deux huiles correspondant aux deux isomères E et Z dans un rapport E/Z = 75:25. Rdt = 75 %.

■ Isomère E 5d

IR (CHCl₃) : 1 675; 1 630; 1 600; 1 070; 895 cm⁻¹.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,96 (d, 1H, J = 8,08 Hz, H1); 7,29 (d, 2H, J = 8,86 Hz, H arom); 7,22 (d, 2H, J = 8,68 Hz H arom); 5,85 (d, 1H, J = 7,91 Hz, H2); 4,79 (dd, 1H, J = 8,10, 4,71 Hz, H5); 2,53 (dd, 1H, J = 13,21, 8,23 Hz, H4); 2,41 (dd, 1H, J = 13,20, 4,70 Hz, H4); 2,16 (s, 3H, Me); -0,02 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl₃) δ : 190,95 (C1); 160,17 (C3); 142,81 (C1'); 133,18 (C4'); 129,88 (C2); 128,58 (2 C arom); 127,11 (2 C arom); 73,36 (C5); 51,50 (C4); 18,63 (Me); 0,03 (SiMe₃).

SM-IE : m/z (%) : 296 (M⁺, faible); 214 (42); 223 (100); 156 (16); 141 (30); 84 (18); 73 (100).

SM-HR : calc pour C₁₅H₂₁³⁵ClO₂Si : 296,0999; tr : 296,1000.

■ Isomère Z 5d'

IR : 1 675; 1 635; 1 600; 1 080; 900 cm⁻¹.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,82 (d, 1H, J = 7,90 Hz, H1); 7,30 (d, 2H, J = 8,90 Hz, H arom); 7,24 (d, 2H, J = 8,85 Hz, H arom); 5,96 (d, 1H, J = 7,88 Hz, H2); 4,77 (dd, 1H, J = 8,68, 3,87 Hz, H5); 2,99 (dd, 1H, J = 13,00, 8,64 Hz, H4); 2,59 (dd, 1H, J = 13,01, 3,85 Hz, H4); 1,95 (s, 3H, Me); -0,03 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl₃) δ : 191,51 (C1); 159,19 (C3); 142,80 (C1'); 133,22 (C4'); 130,43 (C2); 128,61

(2 C arom) ; 126,97 (2 C arom) ; 72,83 (C5) ; 44,07 (C4) ; 26,20 (Me) ; -0,12 (SiMe₃).

SM-IE : *m/z* (%) : 223 (M - 73, 80) ; 178 (10) ; 156 (29) ; 141 (40) ; 125 (15) ; 84 (30) ; 73 (100) ; 45 (15).

SM-HR : calc pour (M - 73 (SiMe₃) = 223) : 213,0502; tr : 223,0502.

• 3,6,6-Triméthyl-5-[(triméthylsilyl)oxy]hept-2-énals E et Z 5e et 5e'

Préparés à partir du triméthylacétaldéhyde (8,5 mmol, 0,73 g) et de l'imine **2** selon le procédé décrit ci-dessus. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = éther de pétrole/éther (10:1). On isole deux huiles colorées correspondant aux deux isomères E et Z dans un rapport E/Z = 75:25. Rdt = 60 %.

■ Isomère E 5e

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,01 (d, 1H, *J* = 8,02 Hz, H1) ; 5,94 (d, 1H, *J* = 8,01 Hz, H2) ; 3,54 (dd, 1H, *J* = 9,46, 2,17 Hz, H5) ; 2,40 (dd, 1H, *J* = 12,82, 2,17 Hz, H4) ; 2,21 (s, 3H, Me) ; 2,20 (d, 1H, *J* = 12,80, 9,66 Hz, H4) ; 0,91 (s, 9H, tBu) ; 0,05 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 190,90 (C1) ; 162,39 (C3) ; 129,93 (C2) ; 79,47 (C5) ; 44,28 (C4) ; 26,27 (3 Me) ; 22,75 (C6) ; 18,38 (Me) ; 1,07 (SiMe₃).

SM-IE : *m/z* (%) : 185 (M - 57, 18) ; 159 (100) ; 141 (15) ; 111 (25) ; 73 (95) ; 57 (15) ; 42 (18).

SM-HR : calc (pour M - 57 (tBu) = 185) : 185,0998; tr : 185,0998.

■ Isomère Z 5e'

IR : 2950 ; 2860 ; 1660 ; 1625 ; 1460 ; 1390 ; 1360 ; 1160 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 9,92 (d, 1H, *J* = 8,22 Hz, H1) ; 5,99 (d, 1H, *J* = 8,26 Hz, H2) ; 3,54 (dd, 1H, *J* = 10,20, 1,90 Hz, H5) ; 2,94 (dd, 1H, *J* = 12,87, 10,31 Hz, H4) ; 2,37 (dd, 1H, *J* = 12,92, 1,90 Hz, H4) ; 2,00 (s, 3H, Me) ; 0,92 (s, 9H, tBu) ; 0,09 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 191,81 (C1) ; 161,86 (C3) ; 130,86 (C2) ; 79,52 (C5) ; 43,33 (C4) ; 26,35 (3 Me) ; 25,10 (Me) ; 22,74 (C6) ; 1,06 (SiMe₃).

SM-IE : *m/z* (%) : 153 (M - 89, 100) ; 135 (15) ; 109 (10) ; 95 (34) ; 73 (12) ; 57 (18) ; 42 (18).

SM-HR : calc pour (M - 89 (OSiMe₃) = 153) : 153,1279; tr : 153,1279.

• 5-[4-(Diméthylamino)phényl]-3-méthyl-5-[(triméthylsilyl)oxy]pent-2-énals E et Z 5f et 5f'

Préparés à partir du 4-(diméthylamino)benzaldéhyde (8,5 mmol, 1,26 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (10:1). On isole deux solides correspondant aux deux isomères E et Z dans un rapport E/Z = 75:25. Rdt = 90 %.

■ Isomère E 5f

F : 74 °C ; cristaux rouge orangé.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,00 (d, 1H, *J* = 8,11 Hz, H1) ; 7,17 (d, 2H, *J* = 8,56 Hz, H arom) ; 6,70 (d, 2H, *J* = 8,63 Hz, H arom) ; 5,92 (d, 1H, *J* = 8,14 Hz, H2) ; 4,77 (dd, 1H, *J* = 8,65, 4,58 Hz, H5) ; 2,97 (s, 6H, Me₂N) ; 2,62 (dd, 1H, *J* = 13,23, 8,65 Hz, H4) ; 2,48 (dd, 1H, *J* = 13,23, 4,58 Hz, H4) ; 1,97 (s, 3H, Me) ; 0,01 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,04 (C1) ; 161,40 (C3) ; 149,94 (C4') ; 131,78 (C1') ; 129,38 (C2) ; 126,60 (2 C arom) ; 112,12 (2 C arom) ; 73,82 (C5) ; 51,47 (C4) ; 40,49 (Me₂N) ; 18,45 (Me) ; 0,01 (SiMe₃).

Anal calc pour C₁₇H₂₇O₂NSi : C, 66,82 ; H, 8,91 ; N, 4,59 ; tr : C, 66,91 ; H, 8,79 ; N, 4,66.

■ Isomère Z 5f'

F : 70 °C ; solide jaune orangé.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 9,85 (d, 1H, *J* = 7,97 Hz, H1) ; 7,16 (d, 2H, *J* = 8,74 Hz, H arom) ; 6,67 (d, 2H, *J* = 8,77 Hz, H arom) ; 5,93 (d, 1H, *J* = 8,05 Hz, H2) ; 4,71 (dd, 1H, *J* = 8,48, 4,14 Hz, H5) ; 3,03 (dd, 1H, *J* = 12,85, 8,53 Hz, H4) ; 2,93 (s, 6H, Me₂N) ; 2,63 (dd, 1H, *J* = 12,89, 4,11 Hz, H4) ; 1,96 (s, 3H, Me) ; -0,04 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,75 (C1) ; 160,36 (C3) ; 149,94 (C4') ; 131,78 (C1') ; 130,04 (C2) ; 126,50 (2 C arom) ; 112,12 (2 C arom) ; 73,39 (C5) ; 44,06 (C4) ; 40,49 (Me₂N) ; 26,12 (Me) ; -1,20 (SiMe₃).

• 3-Méthyl-5,5-diphényl-5-[(triméthylsilyl)oxy]pent-2-énals E et Z 5g et 5g'

Préparés à partir de la benzophénone (8,5 mmol, 1,55 g) et de l'imine **2** selon le procédé décrit ci-dessus. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = éther de pétrole/acétate d'éthyle (25:1). On isole une huile jaune orangé et un solide jaune correspondant aux deux isomères Z et E dans un rapport E/Z = 60:40. Rdt = 40 %.

■ Isomère E 5g

F : 74 °C.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,78 (d, 1H, *J* = 8,12 Hz, H1) ; 7,30-7,25 (m, 10 H arom) ; 5,60 (d, 1H, *J* = 8,11 Hz, H2) ; 3,23 (s, 2H, H4) ; 1,87 (s, 3H, Me) ; -0,11 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 190,80 (C1) ; 160,37 (C3) ; 146,05 (2 C arom) ; 131,68 (C2) ; 127,89 et 127,45 (8 C arom) ; 81,12 (C5) ; 52,44 (C4) ; 19,20 (Me) ; 1,91 (SiMe₃). Anal calc pour C₂₁H₂₆O₂Si : C, 74,51 ; H, 7,74 ; tr : C, 74,37 ; H, 7,89.

■ Isomère Z 5g'

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,60 (d, 1H, *J* = 8,00 Hz, H1) ; 7,39-7,30 (m, 10 H arom) ; 5,72 (d, 1H, *J* = 8,00 Hz, H2) ; 3,55 (s, 2H, H4) ; 1,66 (s, 3H, Me) ; -0,16 (s, 9H, OSiMe₃).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,24 (C1) ; 159,72 (C3) ; 145,20 (2 C arom) ; 131,10 (C2) ; 127,90 et 127,70 (8 C arom) ; 81,41 (C5) ; 42,28 (C4) ; 27,30 (Me) ; 1,91 (SiMe₃). Anal calc pour C₂₁H₂₆O₂Si : C, 74,51 ; H, 7,74 ; tr : C, 74,43 ; H, 7,71.

Procédé général de synthèse des 3-méthyldiénals (2Z,4E) et (2E,4E) 9

Dans un bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant avec arrivée d'azote, d'une ampoule et d'un thermomètre, on introduit l'aldéhyde (8,5 mmol) et le CsF (10 %, 0,85 mmol) dans le DMSO (3 mL) à température ambiante. On ajoute ensuite, à cette même température, l'aldimine **2** (10 mmol, 2,11 g) dans le DMSO (3 mL). Après 30 min d'agitation, on chauffe le mélange réactionnel à 100 °C (la durée est fonction de l'aldéhyde de départ). On extrait à l'éther (2 × 20 mL) et on lave la phase éthérée à l'eau (2 × 10 mL). L'hydrolyse est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse de ZnCl₂ (2 g dans 20 mL d'eau) dans l'éther (25 mL), pendant quelques heures, à 25 °C. On filtre le mélange sur célite ; on extrait la phase aqueuse à l'éther (2 × 25 mL). Les phases organiques sont lavées à l'eau (2 × 10 mL), puis séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

• 5-(2-Furyl)-3-méthylpenta-2,4-diénals (*2E,4E*) et (*2Z,4E*) **9a** et **9a'**

Préparés à partir du furfural (8,5 mmol, 0,816 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Temps de chauffage : 30 min. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (6:1). On isole deux huiles correspondant aux deux isomères *E* et *Z* dans un rapport *E/Z* = 75:25. Rdt = 78 %.

■ Isomère *E* **9a**

IR (CHCl₃) : 1 660; 1 610; 1 590 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆) δ : 9,95 (d, 1H, *J* = 7,74 Hz, H1); 7,00 (s, 1H, H5'); 6,67 (d, 1H, *J* = 15,97 Hz, H4); 6,39 (d, 1H, *J* = 15,98 Hz, H5); 6,08–6,05 (m, 2H, H3' et H4'); 5,94 (d, 1H, *J* = 7,78 Hz, H2); 1,65 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,55 (C1); 154,37 (C3); 152,63 (C2'); 144,28 (C5'); 130,18 (C5); 129,85 (C2); 123,10 (C4); 112,69, 112,65 (C3', C4'); 13,17 (Me).

SM-IE : *m/z* (%) : 162 (100); 147 (56); 133 (56); 119 (27); 105 (56); 91 (67); 77 (35); 65 (24); 51 (23); 39 (37).

SM-HR : calc : 162,0860; tr : 162,0861.

■ Isomère *Z* **9a'**

IR (CHCl₃) : 1 660; 1 610; 1 590 cm⁻¹.

RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆) δ : 10,12 (d, 1H, *J* = 7,56 Hz, H1); 7,67 (d, 1H, *J* = 15,80 Hz, H4); 7,02 (s, 1H, H5'); 6,31 (d, 1H, *J* = 15,84 Hz, H5); 6,10–6,06 (m, 2H, H3' et H4'); 5,75 (d, 1H, *J* = 7,56 Hz, H2); 1,52 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 190,36 (C1); 154,08 (C3); 152,52 (C2'); 144,31 (C5'); 129,05 (C2); 123,95 (C5); 121,71 (C4); 112,93 et 112,67 (C3', C4'); 21,21 (Me).

SM-IE : *m/z* (%) : 162 (M⁺, 75); 147 (65); 133 (46); 105 (60); 91 (100); 77 (52); 65 (45); 51 (32); 39 (83).

SM-HR : calc : 162,0860; tr : 162,0860.

• 3-Méthyl-5-(2-thiényl)penta-2,4-diénals (*2E,4E*) et (*2Z,4E*) **9b** et **9b'**

Préparés à partir du thiophène-2-carbaldéhyde (8,5 mmol, 0,952 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Temps de chauffage : 20 min. Hydrolyse : 4 h. Purification : éluant = éther de pétrole/acétate d'éthyle (12:1). On obtient des cristaux marrons (isomère *E*) et une huile (isomère *Z*) dans un rapport *E/Z* = 70:30. Rdt = 70 %.

■ Isomère *E* **9b**

F : 60 °C; cristaux marron.

IR (CHCl₃) : 1 660; 1 600 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,16 (d, 1H, *J* = 8,09 Hz, H1); 7,34 (d, 1H, *J* = 4,98 Hz, H5'); 7,22 (d, 1H, *J* = 15,79 Hz, H5); 7,19 (d, 1H, *J* = 3,59 Hz, H3'); 7,06 (dd, 1H, *J* = 5,03, 3,77 Hz, H4'); 6,73 (d, 1H, *J* = 15,83 Hz, H4); 6,07 (d, 1H, *J* = 8,08 Hz, H2); 2,37 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,06 (C1); 153,98 (C3); 141,41 (C2'); 130,51 (C5); 130,18 (C5); 129,45 (C2); 128,81 (C4); 128,51 (C5'); 127,98 (C3'); 126,99 (C4'); 12,84 (Me).

Anal calc pour C₁₀H₁₀OS : C, 67,42; H, 5,62; tr : C, 67,96; H, 5,91.

■ Isomère *Z* **9b'**

IR (CHCl₃) : 1 655; 1 600 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,29 (d, 1H, *J* = 7,98 Hz, H1); 7,63 (d, 1H, *J* = 15,65 Hz, H4); 7,34 (d, 1H, *J* = 4,97 Hz, H5'); 7,19 (d, 1H, *J* = 3,52 Hz, H3'); 7,12 (d, 1H, *J* = 15,65 Hz, H5); 7,06 (dd, 1H, *J* = 4,96,

3,69 Hz, H4'); 5,92 (d, 1H, *J* = 8,07 Hz, H2); 2,17 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 189,85 (C1); 153,75 (C3); 141,70 (C2'); 129,63 (C5); 129,03 (C2); 128,45 (C5'); 128,15 (C3'); 127,12 (C4'); 122,73 (C4); 21,14 (Me).

SM-IE : *m/z* (%) : 178 (M⁺, 100); 163 (49); 149 (41); 135 (60); 115 (15); 110 (15); 97 (18); 91 (24).

SM-HR : calc : 178,0452; tr : 178,0453.

• 3-Méthyl-5-phénylpenta-2,4-diénals (*2E,4E*) et (*2Z,4E*) **9c** et **9c'**

Préparés à partir du benzaldéhyde (8,5 mmol, 0,901 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Temps de chauffage : 30 min. Hydrolyse : 5 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (8:1). On isole deux huiles correspondant aux deux isomères *E* et *Z* dans un rapport *E/Z* = 75:25. Rdt = 76 %.

■ Isomère *E* **9c**

IR (CHCl₃) : 1 665; 1 630; 1 610; 1 090; 1 010 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ : 10,18 (d, 1H, *J* = 8,04 Hz, H1); 7,52 (d, 2H, *J* = 7,36 Hz, H arom); 7,42–7,35 (m, 3H arom); 7,09 (d, 1H, *J* = 16,12 Hz, H5); 6,91 (d, 1H, *J* = 16,08 Hz, H4); 6,11 (d, 1H, *J* = 8,10 Hz, H2); 2,40 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 191,30 (C1); 154,37 (C3); 136,00 (C1'); 135,82 (C2); 131,42 (C5); 130,17 (C4); 129,36, 129,03 et 127,52 (5 C arom); 13,17 (Me).

SM-IE : *m/z* (%) : 172 (M⁺, 85); 157 (60); 129 (100); 128 (95); 115 (40); 95 (38); 91 (50); 77 (42); 63 (20); 51 (32).

SM-HR : calc : 172,0888; tr : 172,0888.

■ Isomère *Z* **9c'**

IR (CHCl₃) : 1 700; 1 650; 1 590; 1 365; 1 085; 900 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,33 (d, 1H, *J* = 7,90 Hz, H1); 7,85 (d, 1H, *J* = 15,95 Hz, H4); 7,45 (d, 2H, *J* = 7,54 Hz, H arom); 7,44–7,28 (m, 3H, H arom); 7,02 (d, 1H, *J* = 15,93 Hz, H5); 5,98 (d, 1H, *J* = 7,93 Hz, H2); 2,24 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 190,06 (C1); 154,02 (C3); 136,96 (C2'); 135,82 (C1'); 129,40 (C4); 129,04, 128,85 et 127,48 (5 C arom); 123,54 (C5); 21,35 (Me).

SM-IE : *m/z* (%) : 172 (M⁺, 92); 157 (61); 143 (45); 129 (100); 128 (95); 115 (42); 95 (38); 91 (37); 77 (40); 63 (20); 51 (30).

SM-HR : calc : 172,0888; tr : 172,0888.

• 5-(4-Chlorophényl)-3-méthylpenta-2,4-diénals (*2E,4E*) et (*2Z,4E*) **9d** et **9d'**

Préparés à partir du 4-chlorobenzaldéhyde (8,5 mmol, 1,19 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Temps de chauffage : 15 min. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (6:1). On isole un solide (isomère *E*) et une huile (isomère *Z*) dans un rapport *E/Z* = 72:28. Rdt = 84 %.

■ Isomère *E* **9d**

F : 108–109 °C; cristaux jaune pâle.

IR (CHCl₃) : 1 660; 1 615; 1 580 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,19 (d, 1H, *J* = 8,08 Hz, H1); 7,46 (d, 2H, *J* = 8,55 Hz, H arom); 7,37 (d, 2H, *J* = 8,58 Hz, H arom); 7,04 (d, 1H, *J* = 16,10 Hz, H5); 6,88 (d, 1H, *J* = 16,11 Hz, H4); 6,11 (d, 1H, *J* = 8,02 Hz, H2); 2,40 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 191,28 (C1); 153,89 (C3); 135,05 (C1'); 134,49 (C4'); 134,34 (C2); 131,98 (C5); 130,47 (C4); 129,23 et 128,59 (4 C arom); 13,17 (Me).

Anal calc pour C₁₂H₁₁OCl : C, 69,71 ; H, 5,32 ; tr : C, 69,60 ; H, 5,10.

■ Isomère Z **9d'**

IR (CHCl₃) : 1 660; 1 615; 1 585 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,28 (d, 1H, J = 7,66 Hz, H1); 7,81 (d, 1H, J = 15,92 Hz, H4); 7,46 (d, 2H, J = 8,49 Hz, H arom); 7,36 (d, 2H, J = 8,57 Hz, H arom); 6,94 (d, 1H, J = 15,96 Hz, H5); 5,99 (d, 1H, J = 7,66 Hz, H2); 2,21 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 188,85 (C1); 152,65 (C3); 134,42 (C5); 134,00 (C1'); 133,48 (C4'); 128,11 (2 C arom); 127,86 (C2); 127,51 (2 C arom); 122,86 (C4); 20,12 (Me).

SM-IE : m/z (%) : 206 (M⁺, 100); 191 (70); 165 (52); 143 (75); 128 (92); 115 (40); 101 (40); 75 (48); 63 (25); 51 (40); 39 (36).

SM-HR : calc : 206,0496; tr : 206,0498.

Anal calc pour C₁₂H₁₁OCl : C, 69,71 ; H, 5,32 ; tr : C, 69,90 ; H, 5,01.

- 3,6,6-Triméthylhepta-2,4-diénals (2E,4E) et (2Z,4E) **9e** et **9e'**

Préparés à partir du triméthylacétaldéhyde (8,5 mmol, 0,73 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Temps de chauffage : 30 min. Hydrolyse : 4 h. Purification : éluant = éther de pétrole/acétate d'éthyle (15:1). On isole deux huiles jaunes correspondant aux deux isomères *E* et *Z* dans un rapport *E/Z* = 75:25. Rdt = 60 %.

■ Isomère E **9e**

IR (CHCl₃) : 2 950; 2 910; 2 860; 1 655; 1 625; 1 590; 1 120; 970 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 10,11 (d, 1H, J = 8,13 Hz, H1); 6,29 (d, 1H, J = 16,08 Hz, H4); 6,12 (d, 1H, J = 16,04 Hz, H5); 5,92 (d, 1H, J = 8,04 Hz, H2); 2,25 (s, 3H, Me); 1,09 (s, 9H, tBu).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ : 191,37 (C1); 155,27 (C3); 149,67 (C5); 128,83 (C2); 128,52 (C4); 29,78 (C6); 29,28 (3 Me); 13,20 (Me).

SM-IE : m/z (%) : 152 (M⁺, faible); 137 (12); 109 (73); 95 (100); 84 (70); 71 (48); 57 (48); 57 (65); 43 (75).

SM-HR : calc : 152,1201; tr : 152,1201.

■ Isomère Z **9e'**

IR (CHCl₃) : 2 950; 2 910; 2 860; 1 660; 1 625; 1 090; 900 cm⁻¹.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 10,18 (d, 1H, J = 8,09 Hz, H1); 6,97 (d, 1H, J = 15,78 Hz, H4); 6,19 (d, 1H, J = 15,74 Hz, H5); 5,82 (d, 1H, J = 7,85 Hz, H2); 2,05 (s, 3H, Me); 1,10 (s, 9H, tBu).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 190,32 (C1); 155,66 (C3); 150,86 (C5); 127,78 (C2); 120,33 (C4); 29,73 (C6); 29,23 (3 Me); 21,60 (Me).

- 3-Méthyl-5-diphénylpenta-2,4-diénals (2E,4E) et (2Z,4E) **9f** et **9f'**

Préparés à partir de la benzophénone (8,5 mmol, 1,55 g) et de l'imine **2** selon le procédé général. Temps de chauffage : 30 min. Hydrolyse : 3 h. Purification : éluant = cyclohexane/acétate d'éthyle (30:1). On isole deux huiles correspondant aux deux stéréoisomères dans un rapport (2E,4E)/(2Z,4E) = 56:44. Rdt = 20 %.

■ Isomère (2E,4E) **9f**

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,91 (d, 1H, J = 8,20 Hz, H1); 7,36–7,27 (m, 8H arom); 7,19–7,14 (m, 2H arom);

6,96 (s, 1H, H4); 5,76 (d, 1H, J = 8,25 Hz, H2); 1,84 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 192,05 (C1); 158,12 (C3); 148,73 et 142,11 (2 C arom); 139,51 (C5); 130,14 (2 C arom); 129,61 (C2); 128,59 et 128,33 (6C arom); 124,77 (C4); 24,77 (Me).

Anal calc pour C₁₈H₁₆O : C, 87,06 ; H, 6,49 ; tr : C, 87,00 ; H, 6,41.

■ Isomère (2Z,4E) **9f'**

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 9,99 (d, 1H, J = 8,20 Hz, H1); 7,39–7,27 (m, 8H arom); 7,22–7,16 (m, 2H arom); 6,68 (s, 1H, H4); 5,98 (d, 1H, J = 8,00 Hz, H2); 1,89 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 191,29 (C1); 157,87 (C3); 148,92 et 142,29 (2 C arom); 139,76 (C5); 131,48 (C2); 130,51 (C4); 129,92, 129,36 et 128,07 (8 C arom); 16,96 (Me).

Anal calc pour C₁₈H₁₆O : C, 87,06 ; H, 6,49 ; tr : C, 87,00 ; H, 6,41.

Obtention des 5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-ols **7**

Ces composés sont obtenus à partir des 5-triméthylsiloxy-3-méthylénals **5a'-e'** (5 mmol), après coupure du groupement triméthylsiloxy en hydroxy par une solution de TBAF (2 mL, 1 M dans le THF) dans le méthanol (5 mL) avec des rendements quasi quantitatifs. Ils se présentent tous sous forme de cristaux.

• 6-(2-Furyl)-4-méthyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-ol **7a**

F : 52 °C ; cristaux marron clair.

IR (CHCl₃) : 3 580; 3 380; 2 910; 1 680; 1 600; 1 400; 1 160; 1 140; 1 105 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,43 (d, 1H, J = 1,70 Hz, H5'); 6,37 (dd, 1H, J = 3,07, 1,82 Hz, H4'); 6,35 (d, 1H, J = 2,99 Hz, H3'); 5,59 (s, 1H, H3); 5,50 (s, 1H, H2); 5,11 (dd, 1H, J = 11,59, 3,30 Hz, H6); 3,20 (m, 1H, OH); 2,56 (dd, 1H, J = 17,23, 11,54 Hz, H5); 2,08 (dd, 1H, J = 17,27, 3,13 Hz, H5); 1,82 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 153,95 (C2'); 142,49 (C5'); 136,83 (C4); 120,27 (C4'); 110,25 (C3'); 107,31 (C3); 89,76 (C2); 62,41 (C6); 33,27 (C5); 22,80 (Me).

Anal calc pour C₁₀H₁₂O₃ : C, 66,66 ; H, 6,66 ; tr : C, 66,68 ; H, 6,73.

• 4-Méthyl-6-(2-thiényl)-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-ol **7b**

F : 59–60 °C ; cristaux rouge brique.

IR (CHCl₃) : 3 580; 3 400; 2 970; 1 675; 1 600; 1 370; 1 310 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,30 (d, 1H, J = 5,07 Hz, H5'); 7,06 (d, 1H, J = 3,52 Hz, H3'); 7,01 (dd, 1H, J = 5,06, 3,53 Hz, H4'); 5,61 (s, 1H, H3); 5,53 (s, 1H, H2); 5,31 (dd, 1H, J = 11,24, 3,35 Hz, H6); 3,03 (m, 1H, OH); 2,45 (dd, 1H, J = 17,25, 11,25 Hz, H5); 2,21 (dd, 1H, J = 17,09, 3,34 Hz, H5); 1,83 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 147,56 (C2'); 136,46 (C4); 126,48 (C4'); 124,72 (C5'); 124,31 (C3'); 120,53 (C3); 89,67 (C2); 64,88 (C6); 37,35 (C5); 22,60 (Me).

SM-IE : m/z (%) : 196 (M⁺, 10); 178 (30); 163 (10); 149 (16); 137 (27); 126 (32); 113 (80); 97 (55); 84 (100); 75 (27).

Anal calc pour C₁₀H₁₂O₂S : C, 61,25 ; H, 6,12 ; tr : C, 61,89 ; H, 6,14.

• 4-Méthyl-6-phényl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-ol **7c**

F : 71–72 °C; cristaux jaune pâle.

IR (CHCl₃) : 3 580; 3 430; 2 920; 1 680; 1 600; 1 490; 1 450; 1 410; 1 110 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,43–7,29 (m, 5H arom); 5,64 (s, 1H, H3); 5,57 (s, 1H, H2); 5,05 (dd, 1H, J = 11,24, 3,28 Hz, H6); 2,78 (m, 1H, OH); 2,30 (dd, 1H, J = 17,32, 11,23 Hz, H5); 2,11 (dd, 1H, J = 17,39, 3,25 Hz, H5); 1,83 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 142,10 (C1'); 137,64 (C4); 128,66, 127,88 et 126,47 (5 C arom); 120,53 (C3); 90,14 (C2); 69,10 (C6); 37,65 (C5); 22,97 (Me).

SM-IE : m/z (%) : 190 (M⁺, faible); 172 (15); 129 (18); 105 (35); 84 (100); 77 (40); 51 (18); 41 (18).

SM-HR : calc : 190,0993; tr : 190,0994.

• 6-(4-Chlorophényl)-4-méthyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-ol **7d**

F : 76–78 °C; cristaux jaunes.

IR (CHCl₃) : 3 580; 3 400; 2 910; 1 675; 1 590; 1 480; 1 400; 1 380; 1 160; 1 100 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,35 (m, 4H arom); 5,63 (s, 1H, H3); 5,55 (s, 1H, H2); 5,02 (dd, 1H, J = 11,20, 3,52 Hz, H6); 2,87 (m, 1H, OH); 2,31 (dd, 1H, J = 17,26, 11,26 Hz, H5); 2,08 (dd, 1H, J = 17,36, 3,53 Hz, H5); 1,82 (s, 3H, Me).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 140,36 (C1'); 136,90 (C4); 133,20 (C4'); 128,42 et 127,52 (4 C arom); 120,31 (C3); 89,64 (C2); 68,06 (C6); 37,21 (C5); 22,58 (Me).

Anal calc pour C₁₂H₁₂O₂Cl : C, 64,15; H, 5,83; tr : C, 64,11; H, 5,82.

• 6-tert-Butyl-4-méthyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-ol **7e**

F : 58 °C; cristaux jaune pâle.

IR (CHCl₃) : 3 580; 3 150; 2 950; 2 900; 2 860; 1 815; 1 790; 1 640; 1 460; 1 380; 1 090 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 5,54 (s, 1H, H3); 5,42 (s, 1H, H2); 3,64 (dd, 1H, J = 11,47, 3,17 Hz, H6); 2,51 (m, 1H, OH); 2,03 (dd, 1H, J = 16,99, 11,38 Hz, H5); 1,78–1,74 (m, 4H, Me et H5); 0,96 (s, 9H, tBu).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 137,90 (C4); 120,34 (C3); 89,82 (C2); 73,83 (C6); 33,21 (C5); 25,94 (3 Me); 25,75 (C7); 23,09 (Me).

Anal calc pour C₁₀H₁₈O₂ : C, 70,53; H, 10,66; tr : C, 70,57; H, 10,72.

Références

- 1 Bellassoued M, Salemkour M, *Tetrahedron* (1996) 52, 4607
- 2 a) Makin MS, *Dokl Akad Nauk, SSR* (1961) 138, 387
b) Makin MS, *Zh Obsch Khim* (1962) 32, 3159
c) Duhamel L, Duhamel P, Lecouvé JP, *Tetrahedron* (1987) 43, 4339
d) Kann N, Rein T, Åkermark B, Helquist P, *J Org Chem* (1990) 55, 5312
e) Duhamel L, Guillemont J, Le Gallic Y, Plé G, Poirier JM, Ramondenc Y, Chabardes P, *Tetrahedron Lett* (1990) 31, 3129
f) Duhamel L, Guillemont J, Poirier JM, Chabardes P, *Tetrahedron Lett* (1991) 32, 4495
g) Duhamel L, Ancel JE, *Tetrahedron* (1992) 48, 9237
h) Taylor RJK, Hemming K, De Medeiros EF, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1995) 2385
- 3 Cette imine a été décrite pour la première fois par Takabe K, Fujiwara H, Katagiri T, Tanaka J, *Tetrahedron Lett* (1975) 1237 sans aucun détail sur les caractéristiques et la stéréochimie des produits obtenus
- 4 Whitesell JK, Whitesell MA, *Synthesis* (1983) 517
- 5 Yang JH, Shi LL, Xiao WJ, Wen XQ, Huang YZ, *Heteroatom Chemistry* (1990) 1, 75