

ÈNE-RÉACTIVITÉ D'ALLYLSILANES: FONCTIONNALISATION ET RÉGIOCHIMIE

J. DUBAC, A. LAPORTERIE, H. ILOUGHMANE,

Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. au C.N.R.S. No. 829, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)

J.P. PILLOT, G. DÉLÉRIS et J. DUNOGUÈS

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain, L.A. au CNRS No. 35, 351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex (France)

(Reçu le 17 juillet 1984)

Summary

The hydroperoxidation of various allylsilanes by singlet oxygen has been studied. The regioselectivity of this reaction compared to those of ethyl azodicarboxylate and 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione, is discussed. Mechanisms are considered in the general field of the ene reaction applied to allylic organometallic Group IVB compounds. The structures of the new products (alcohols, urazoles, hydrazines) have been determined, directly or after transformations, by NMR spectroscopy.

Résumé

L'hydroperoxydation d'allylsilanes par l'oxygène singulet est étudiée. La régiosélectivité de la réaction, comparée à celle de deux autres énophiles, l'azodicarboxylate d'éthyle et la phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5, est discutée.

Les mécanismes réactionnels sont analysés dans le cadre général de l'ène réaction appliquée aux composés allyliques organométalliques IVB.

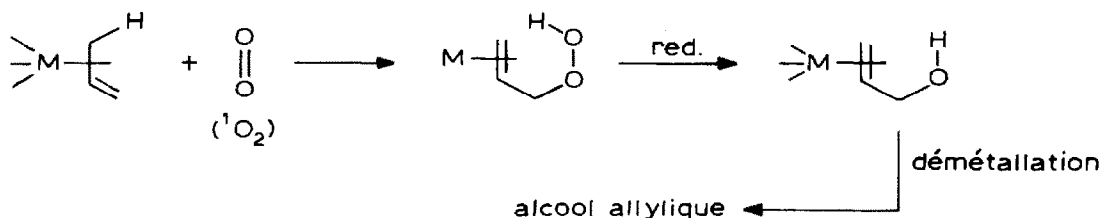
Les structures des produits nouveaux (alcools, urazoles, hydrazines) sont établies, directement ou après transformations, par RMN.

Introduction

Depuis les premiers travaux d'application de l'ène-réaction aux dérivés éthyléniques du silicium et du germanium, décrits en 1974 par certains d'entre nous [1], cette méthode de synthèse a été largement développée à partir d'ènes organométalliques ou d'énophiles organométalliques du Groupe IVB [1–12].

L'utilisation d' α -métallacycloalcènes fonctionnels comme précurseurs de nouveaux cyclodiènes organométalliques IVB [9-14], tels que les metalloles, constitue une intéressante mise en valeur des composés organométalliques obtenus par ène-réaction.

Si les propriétés énophiles de l'oxygène singlet sont bien connues en chimie du carbone [15], les premiers résultats dans la série organosiliciée ou germaniée sont apparus très récemment. Ils concernent la photo-oxygénation de dérivés allyliques cycliques [8-12] et de quelques vinylsilanes [7]. Par réduction de l'hydroperoxyde issu de l'ène-réaction avec $^1\text{O}_2$, il se forme un alcool allylique organométallique, qui peut éventuellement, par démétallation [7], conduire à un alcool allylique.



Antérieurement, il a été montré qu'avec les énoxysilanes, l'oxygène singlet ne faisait pas intervenir l'ène-réaction classique (migration d'hydrogène), mais une migration silatropique [16,17] conduisant à une intéressante synthèse de cétones éthyléniques [18].

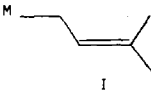
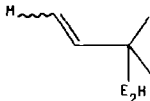
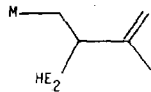
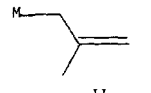
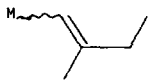
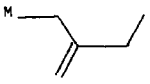
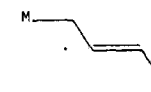
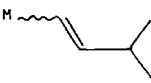
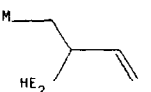
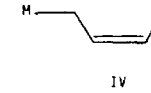
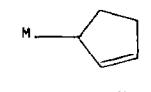
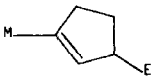
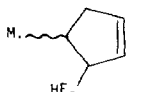

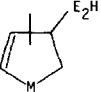
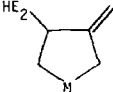
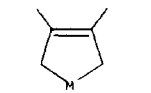
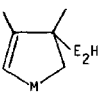
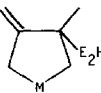
Parmi les réactions d'allylsilanes mettant en jeu la migration de la liaison éthylénique comme dans le cas de la photo-oxygénation par $^1\text{O}_2$, il faut signaler l'oxydation catalytique par l'oxygène moléculaire ou les peroxydes, qui conduit soit à des cétones [19], soit à des époxydes ou, avec de faibles rendements, à des hydroperoxydes qui peuvent être réduits en alcools allyliques siliciés [20]. Khabibullina et coll. ont ainsi préparé les analogues diéthylé et diphenylé [20a,c] du diméthyl-1,1 silacyclopentène-4-ol-3 [8]. Un autre réarrangement d'époxyde induit par le diéthylamidure de lithium [21] conduit aux mêmes métallacyclopenténols que les deux méthodes précédentes [8,11,20a,c], dans certains cas de manière régiospécifique.

L'étude de la photo-oxygénation d'allylsilanes étant actuellement limitée à des composés dans lesquels l'atome de silicium est inclus dans un cycle [8-12], le but de ce travail a été d'étudier la régiosélectivité de la photo-oxygénation de divers allylsilanes acycliques, porteurs de deux sites réactionnels, correspondant soit à la compétitivité des migrations vinylique (Schéma 1a,b) et allylique (Schéma 1c), soit à la compétitivité des migrations vinylique et butène-3 ylique (Schéma 1d), que nous schématiserons par migrations α , β et γ (Schéma 1).

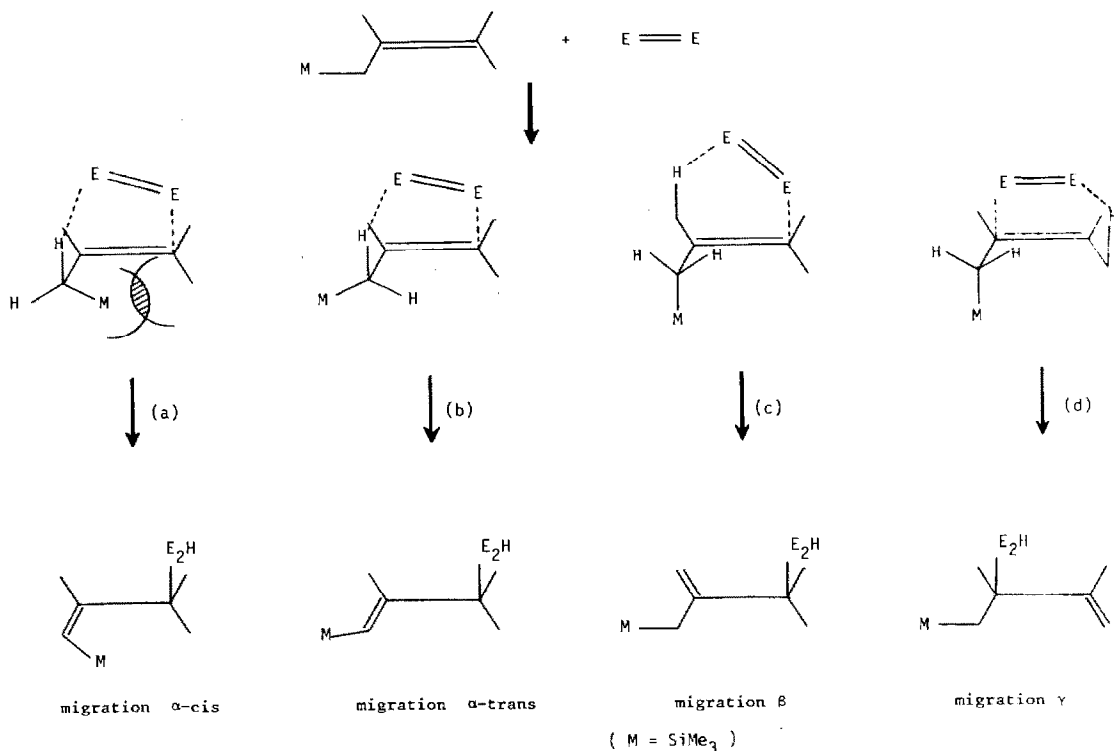
TABLEAU 1

^a $\text{M} = \text{SiMe}_3$ (I-V) ou SiMe_2 (VI,VII). ^b avec la PTD, $\text{E}_2\text{H} = \overline{\text{NC(O)N(Ph)C(O)N(H)}}$; avec l'ADE, $\text{E}_2\text{H} = \text{N(COOEt)NHCOOEt}$; avec $^1\text{O}_2$, l'adduit ($\text{E}_2\text{H} = \text{OOH}$) est isolé après réduction sous forme d'alcool ($\text{E}_2\text{H} = \text{OH}$). Le dosage des divers isomères a, b, c est effectué par RMN sur le produit réactionnel brut; après purification aucune isomérisation n'a été constatée. ^c Rendement en produits isolés. ^d Dans ces deux cas, la migration β est identique à la migration γ .

TABLEAU I

Allylsilane ^(a)	Enophile	Produits (%) ^(b)			Rdt (%) ^(c)
		N°	a (cis/trans) (migration α)	b (migration β)	
					
	¹ O ₂	VIII	8 / 26		66
	PTD	IX	0		100
	ADE	X	0 / 67		33
					
	¹ O ₂	XI	0 / 55	45	55
	PTD	XII	0 / 73	27	94
	ADE	XIII	0 / 55	45	70
					
	¹ O ₂		pas de réaction		
	PTD	XIV	80 / 15		5
	ADE	XV	32 / 68		0
			—	—	
	¹ O ₂	XVI	10 / 10		80
	PTD	XIV	15 / 25		60
	ADE	XV	0 / 100		0
					
	¹ O ₂	XVII	74		26
					
	¹ O ₂ [11]	XVIII	100	0	75
	PhSO ₂ NSO [4]	XIX	100	0	70
					
	¹ O ₂ [11]	XX	80	20	80
	PTD [1b]	XXI	100	0	81

SCHEMA 1



Résultats

La réaction de photo-oxygénation/réduction a été effectuée sur cinq allylsilanes: le prényltriméthylsilane (I), le méthallyltriméthylsilane (II), le *trans*- (III) et le *cis*-crotyltriméthylsilane (IV), ainsi que le cyclopentène-2 yltriméthylsilane (V), dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites antérieurement [9b].

Le composé III, comme l'allyltriméthylsilane lui-même *, ne réagit pas avec l'oxygène singulet dans ces conditions; I, IV, et V donnent une réaction rapide, II une réaction plus lente et partielle.

Dans le but d'établir une comparaison de la régiosélectivité de l'ène-réaction sur les allylsilanes, nous avons effectué l'action de deux énophiles, la phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5 (PTD) et l'azodicarboxylate d'éthyle (ADE) sur la plupart des allylsilanes étudiés.

Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus avec les trois énophiles ¹O₂, PTD, ADE et les allylsilanes I-V, ainsi que ceux concernant deux silacyclopentènes (VI, VII).

Nous avons choisi la PTD et l'ADE pour deux raisons: (1) ces énophiles sont symétriques, ce qui limite le nombre d'isomères possibles; (2) ils sont réactifs à température peu élevée, et doivent permettre d'obtenir des rapports cinétiques de régio-isomères.

Bien qu'il soit difficile de vérifier dans chaque cas la nature de ces rapports, plusieurs observations permettent de les considérer comme des rapports cinétiques:

* Ainsi que nous l'avons vérifié.

(a) avec la PTD et l'ADE, les deux crotylsilanes isomères III et IV conduisent, dans les mêmes conditions expérimentales, aux mêmes produits XIV et XV présentant des rapports d'isomères a et c très différents; (b) les trois énophiles donnent des rapports de régio-isomères assez différents, parfois inverses, avec III et IV par exemple; (c) la stabilité thermique des alcools organosiliciés ne semble pas pouvoir être mise en doute, plusieurs d'entre eux (XVIa, XVIc [21,22], XVIIa [19], XXa [21]) ont été préparés par d'autres voies, et isolés sans isomérisation. Cette observation suppose que les hydroperoxydes intermédiaires soient stables et que la réduction soit chimiosélective.

Discussion

Photo-oxygénation

Il est généralement admis [15] que la formation des hydroperoxydes allyliques par photo-oxygénation des oléfines suit un mécanisme d'ène-réaction * [23,24].

L'analyse des effets électroniques et stériques mis en jeu peut être envisagée dans le cadre de deux hypothèses:

(i) Ene-réaction concertée par attaque suprafaciale de l'oxygène [24a]; les facteurs déterminants sont alors les facteurs électroniques et conformationnels dans l'état fondamental (interactions orbitales principales et secondaires) [15e].

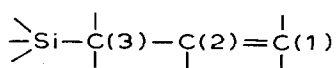
(ii) Ene-réaction en deux étapes via un intermédiaire perépoxyde, radicalaire ou zwitterionique [15]; les facteurs prépondérants sont alors ceux qui impliquent la stabilisation de l'état intermédiaire.

Le niveau énergétique de l'orbitale π -HO des alcénysilanes paraît jouer un rôle important dans la réactivité puisque:

les allylsilanes utilisés, linéaires ou cycliques [8] sont plus réactifs que les vinylsilanes vis-à-vis de $^1\text{O}_2$. Ceci est en bon accord avec le fait que les allylsilanes ** ont un potentiel d'ionisation plus bas que les vinylsilanes [26,27] et donc une orbitale π -HO d'un niveau énergétique plus élevé;

dans la série des allylsilanes cycliques, le potentiel d'ionisation diminue quand augmente le degré de substitution de la double liaison [11] ou le nombre d'atomes de silicium en position allylique [12], ce qui correspond à une élévation du niveau de l'orbitale π -HO. Cette observation concorde bien avec les réactivités respectives de ces substrats vis à vis de $^1\text{O}_2$.

Par contre, au niveau de la régiochimie, il faut rappeler que, dans les allylsilanes, c'est l'atome de carbone sp^2 C(1) qui possède le plus gros coefficient de l'orbitale

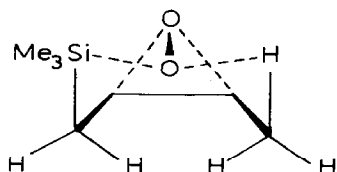


π -HO [28]. Or, la fixation de l'oxygène s'effectue sur le carbone C(2); cela signifie que, si la photo-oxygénation des allylsilanes paraît être sous contrôle orbitalaire, elle ne satisfait pas aux prédictions de la théorie des orbitales frontières pour une réaction concertée.

* Les revues concernant la photo-oxygénation des oléfines, et l'ène-réaction en général, sont rassemblées respectivement sous les références [15] et [23], et les articles récents traitant des aspects mécanistiques sous les références [24] (ène réaction) et [25] ($^1\text{O}_2$).

** Revues récentes concernant la réactivité des allylsilanes: réf. 29.

SCHEMA 2



Il vaut mieux donc envisager, comme pour les oléfines non siliciées [15e,25k], une réaction en deux étapes, régie par les facteurs permettant la stabilisation de l'intermédiaire, et par des facteurs d'ordre conformationnel agissant sur l'énergie d'activation.

Ainsi, une interaction du type oxygène-silicium (Schéma 2) placerait les deux hydrogènes en α dans une position défavorable pour donner l'ène-réaction avec l'oxygène (la liaison C-H réactive doit être perpendiculaire au plan de la double liaison) [15], et expliquerait l'accroissement de la migration γ observée pour un allylsilane par rapport à son analogue purement carboné [30]. Avec les allylsilanes cycliques VI et VII, de configuration plane [31], l'impossibilité pour les liaisons C-Si endocycliques de se situer dans le plan de l'orbitale π (très faible effet β) anihilerait ces possibilités d'interaction, ce qui se traduit dans le comportement des silacyclopentènes-3 VI et VII, plus conforme à celui de leurs analogues purement carbonés [15e].

De même, ces deux hypothèses, associées à un autre facteur, l'effet-*cis* [32], expliquent à la fois:

la passivité du *trans*-crotyltriméthylsilane (III) vis-à-vis de $^1\text{O}_2$, contrairement à l'isomère *cis* (IV);

l'activation réciproque des deux groupements SiCH_2 et CH_3 en *cis* dans I et IV qui profite, par suite des hypothèses précédentes (schéma 2), à la migration γ ;

la migration α avec le silacyclopentène VI, du même ordre que la régiosélectivité endocyclique dans le cas du méthyl-1 cyclopentène (95%) [25d,h];

l'accroissement de la migration exocyclique (β) quand on passe de VI (0%) à VII (20%), celle-ci devenant même majoritaire dans le cas de l'isologue germanié de VII (57%) [11], par *cis*-activation des deux groupements méthyles portés par la liaison éthylénique.

Avec le méthallyltriméthylsilane (II), l'oxygène se fixe obligatoirement en bout de chaîne, sur le carbone C(1), et les deux possibilités sont donc les migrations α et β (Schéma, 1,a-c) qui se font à peu près à parts égales (55/45).

Autres ène-réactions

Les données récentes sur l'interprétation de l'ène-réaction avec les triazolinediones [24b,e-g], conduisent à des analogies mécanistiques avec l'oxygène singulet, en particulier dans le mode d'approche de l'oléfine, selon un plan perpendiculaire à celui de la liaison éthylénique.

Les résultats comparatifs (Tableau 1) montrent que la PTD donne, avec tous les allylsilanes étudiés, la même régiochimie que l'oxygène singulet. Toutefois, nous avons noté un accroissement de la migration α :

par rapport à la réaction de $^1\text{O}_2$ avec II, IV et VII;

par rapport à la réaction de la PTD avec des oléfines de structure voisine [24e].

Cet accroissement de la migration α peut être dû à des contraintes stériques: énophile volumineux par rapport à $^1\text{O}_2$, et fixation préférentielle sur le carbone C(1) de l'allylsilane le plus éloigné du groupe SiMe_3 .

En ce qui concerne l'ADE, il a déjà été souligné un comportement assez particulier [23a] dû à sa configuration *trans*, et à un type d'approche parallèle au plan de la liaison éthylénique [24b,c], ce qui conduit à des interactions stériques souvent importantes. L'ène-réaction serait dans ce cas très proche d'un mécanisme concerté. Il semblerait qu'entre les allylsilanes et l'ADE, les facteurs orbitaux (fixation préférentielle sur le carbone C(1)) des allylsilanes I (67%), II (55%), III et IV (100%), et les interactions stériques avec le groupement SiMe_3 se conjuguent pour conduire à la migration α préférentielle, voire régiospécifique.

Stéréosélectivité α -cis / α -trans

Cette stéréosélectivité s'explique par contrainte stérique au niveau d'un état de transition issu du conformère dans lequel le groupement M (SiMe_3) est au voisinage d'un éventuel groupement méthyle porté par le carbone éthylénique C(1) (Schéma 1a). Cette sélectivité est observée avec les trois énophiles étudiés. Les allylsilanes méthylés en C(1) qui subissent cette interaction (I et IV) conduisent à une stéréosélectivité importante, surtout avec l'ADE (100% de migration α -*trans* par rapport à α -*cis* avec I et IV), par suite des interactions stériques exaltées avec cet énophile. Avec le *trans*-crotyltriméthylsilane (III) où cette interaction n'existe plus, on obtient 80% de migration α -*cis* avec la PTD, et 32% avec l'ADE.

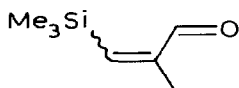
La stéréosélectivité observée avec les trois énophiles et le méthallyltriméthylsilane (II) porteur d'une méthyle en C(2) pourrait être sous contrôle thermodynamique, l'état de transition du Schéma 1b étant plus encombré (interaction SiMe_3 /méthyle en C(2)) que celui de Schéma 1a.

Lors de l'approche de l'énophile (surtout avec la PTD et l'ADE), une interaction avec le groupement triméthylsilyle peut aussi induire une stéréosélectivité α -*cis*/ α -*trans* au niveau de l'état de transition.

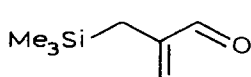
Analyse structurale

Les structures des produits préparés sont établies à partir des données spectrométriques (RMN ^1H essentiellement), qui sont consignées dans la partie expérimentale. Quand cette analyse s'est avérée insuffisante, nous avons procédé à quelques réactions caractéristiques d'oxydation conduisant à des produits connus ou plus aisément identifiables que les mélanges d'alcools isomères.

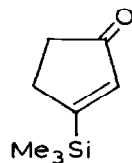
L'oxydation des alcools XIa, XIb d'une part, et celle des alcools XVIIa, XVIIc d'autre part, à l'aide du réactif de Sharpless [33] ou du dioxyde de manganèse sur carbone activé [34] permettent d'identifier avec plus de certitude la composition isomérique des différents alcools. Les dérivés carbonylés XXII [35a], XXIII [35b] et XXIV [19] sont les produits de ces réactions.



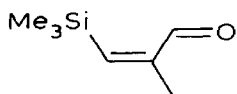
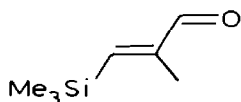
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

(XXII-*cis*)(XXII-*trans*)

Les aldéhydes XXII et XXIII ont été séparés par chromatographie préparative en phase vapeur. En 1983, Otera et coll. [35a] ont préparé l'aldéhyde XXII sous forme *trans* majoritaire; cette attribution de configuration, basée exclusivement sur la position du signal du proton aldéhydique en RMN (proton qui serait déblindé dans l'isomère *cis*), souffre au moins une exception dans le cas du dérivé carbonyle isomère $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Me})=\text{CHCHO}$ [35c]. La détermination de la constante de couplage allylique entre C(2)-Me et C(3)-H (4J) dans les deux isomères *cis* et *trans* de XXII nous paraît un argument plus sûr. Elle est égale à 0.9 Hz pour l'isomère isolé par Otera (qui serait *cis*), et à 1.4 Hz pour l'isomère XXII qui serait *trans*. L'analyse, par découplage sélectif, des constantes allyliques dans l'alcool XIa (voir partie expérimentale) indiquerait aussi une configuration *trans* pour cet alcool.

Les isomères géométriques des alcools VIIIa et XVIa sont dosés à partir des signaux des protons éthyléniques (3J *cis* et *trans*).

Nous avons constaté que les positions relatives du signal SiMe_3 (singulet) dans les trois isomères d'un adduit sont reproductibles, quels que soient les composés d'ène-réaction obtenus. Ce signal apparaît à champ faible dans les adduits de migration α de structure *cis* (δ 0.10 à 0.17 ppm), à champ fort pour les adduits de migration β ou γ (δ 0 à 0.04 ppm), le signal correspondant à l'adduit de migration α de configuration *trans* étant situé entre les deux précédents (δ 0.03 à 0.08 ppm).

Conclusion

Les allylsilanes acycliques dont la liaison éthylénique est porteuse d'au moins un groupement méthyle réagissent avec l'oxygène singulet selon l'ène-réaction classique. La régiosélectivité de la photo-oxygénation est assez semblable à celle observée avec les oléfines substituées de structure voisine. On note toutefois une exaltation de la réactivité des groupements méthyles portés par la liaison éthylénique, aboutissant à une migration de la liaison C=C en γ de l'atome de silicium. L'influence du groupement triméthylsilyle apparaît plus marquée lors de la réaction des mêmes allylsilanes avec deux autres énophiles, la phényltriazaolinedione (PTD), qui donne une régiochimie comparable à l'oxygène singulet, et surtout l'azodicarboxylate d'éthyle (ADE) qui conduit à une régiochimie différente (migration α).

Dans la série des cyclosilanes allyliques la régiosélectivité de l'hydroperoxydation est nettement orientée vers la migration de la liaison C=C en α de l'atome de silicium.

Enfin, les résultats présentés ici, qui complètent nos études antérieures dans le domaine de l'ène-réaction en chimie organométallique IVB, confirment cette méthode comme voie de synthèse de nouveaux composés fonctionnels organosiliciques, urazoles, hydrazines, et surtout alcools insaturés qui sont des composés d'un grand intérêt comme précurseurs de silylbutadiènes ou de dérivés carbonylés [37] en série acyclique, et de siloles [9-14] en série cyclique.

Partie expérimentale

Synthèse des allylsilanes (I–IV)

Prényltriméthylsilane (I)

Dans un ballon de Grignard équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 5 g de magnésium en tournures (excès), 30 ml de THF anhydre et quelques gouttes de chlorure de prényle, sous courant d'argon. On chauffe au reflux jusqu'à ce qu'un trouble apparaisse, puis on ajoute 50 ml de THF supplémentaires et l'on refroidit en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée. On introduit alors goutte à goutte, pendant 2 h, 10.5 g de chlorure de prényle (0.1 mol) en solution dans 60 ml de THF, puis on laisse revenir la solution de magnésien à température ambiante (1 h) avant d'ajouter lentement le triméthylchlorosilane fraîchement distillé (10.8 g). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant une nuit à température ambiante, puis l'excès de triméthylchlorosilane et la plus grande partie du THF évaporés sous vide partiel (200–300 mm de Hg). On ajoute alors 200 ml d'hexane pour faire précipiter tout le chlorure de magnésium et l'on filtre sur verre fritté.

La phase organique est ensuite lavée à l'eau distillée, séchée, et le solvant éliminé. Le prényltriméthylsilane est obtenu par distillation avec un rendement de 70%. Eb. 133°C/760 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4 δ): SiCH_3 0.05 (s, 9H); SiCH_2 1.40 (d, 2H, $J = 9$ Hz); $\text{C}-\text{CH}_3$ 1.75 (2 singulets élargis, 6H); H éthylénique 5.15 (t divisé $J = 9$ Hz) ppm.

Méthallyltriméthylsilane (II) et trans-crotyltriméthylsilane (III)

Ces deux allylsilanes ont été préparés par action des disilanes chlorés respectivement sur le chlorure de méthallyle et le chlorure de crotyle selon le mode opératoire que nous avons mis au point [38]. La méthylation a été effectuée de façon classique par un excès de chlorure de méthylmagnésium dans l'éther. Les produits obtenus ont été identifiés aux composés II et III préalablement décrits [39,40].

cis-Crotyltriméthylsilane (IV)

Ce dérivé a été préparé par hydrogénation catalytique du triméthylsilyl-1 butyne-2.

Préparation du triméthylsilyl-1 butyne-2. 2.6 g de propyne sont préalablement dissous dans 50 ml de THF anhydre par barbotage à la température de -60°C . Cette solution est traitée par le n-butyllithium, puis le chlorométhyltriméthylsilane (8 g) selon le mode opératoire décrit par Chiu et Peterson pour la préparation des propargylsilanes [41]. Rdt. 25% après distillation. Eb. $95^\circ\text{C}/760$ mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CHCl_3 , δ): SiCH_3 0.1 (s, 9H); SiCH_2 1.4 (quadruplet, 2H, J 2.5 Hz); $\text{C}-\text{CH}_3$ 1.8 (triplet, 3H, J 2.5 Hz) ppm.

Hydrogénation 1.26 g de triméthylsilyl-1 butyne-2 (en solution dans 15 ml d'hexane) sont hydrogénés en présence de 0.1 g de palladium sur sulfate de baryum (0.1 g) empoisonné par 3 gouttes de quinoléine. La réaction étant exothermique, on contrôle l'échauffement en refroidissant avec un bain d'eau. Lorsque le volume d'hydrogène attendu est absorbé (220 ml après 30 min environ) on filtre et on distille. $100-105^\circ\text{C}/760$ mmHg. RMN (^1H , 270 MHz, CDCl_3 , δ): SiCH_3 -0.13 (s, 9H); SiCH_2 1.35 (d, 2H, J 7 Hz); $\text{C}-\text{CH}_3$ 1.44 (d, 3H, J 7 Hz); H éthyléniques 5.28 (m, 2H) ppm. Par découplage sélectif on mesure la constante de couplage éthylénique. $^3J_{cis}$ 11 Hz (12 Hz [40]).

Technique de photo-oxygénation

Elle est identique à celle précédemment décrite [9b]. L'oxygène circule en circuit fermé en passant dans une solution méthanolique du composé éthylénique, contenue dans un réacteur refroidi par une circulation d'eau extérieure. L'irradiation est effectuée par une lampe quartz-halogène (Philips PF 810, 650 W, 220 V) placée au centre du mélange réactionnel, et refroidie par un courant d'air et une circulation d'eau. La température de la solution irradiée refroidie à l'eau est d'environ 40°C.

Après réaction, la solution méthanolique est traitée par une solution aqueuse de borohydrure de sodium, puis extraite au pentane, séchée et distillée.

Triméthylsilyl-4 méthyl-2 butène-3-ol-2 (VIIIa), triméthylsilyl-1 méthyl-3 butène-3-ol-2 (VIIIc)

La photo-oxygénation (30 min)/réduction de 2.85 g (0.02 mol) de prényltriméthylsilane (I) conduit à 2.25 g d'alcools VIII (a/c = 34/66). Rdt. 71%. Eb 75–83°C/20 mmHg. Trouvé: C, 60.6; H, 11.6. C₈H₁₈OSi calc.: 60.69; H 11.46%. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.02 (VIIIc), 0.06 (VIIIa-trans), 0.11 (VIIIa-cis), 3 singulets (66/26/8); SiCH₂ (IX), 0.88, d (*J* 7 Hz); CCH₃, 1.23 (VIIIa-trans), 1.26 (VIIIa-cis), 2 singulets (26/8), 1.70 (VIIIc), s, OH, 2.27; CHO (VIIIc) 4.17, t (*J* 7 Hz); H éthyléniques, 4.67 et 4.87 (VIIIc), 5.4 à 6.3 (système AB dans VIIIa-cis), δ_A 5.39, δ_B 6.31, ³*J*_{cis} 15 Hz), 5.77 à 6.13 (système AB dans VIIIa-trans δ_A 5.73, δ_B 6.07, ³*J*_{trans} 19 Hz) ppm.

Triméthylsilyl-3 méthyl-2 propène-2-ol (XIa) et triméthylsilylméthyl-2 propène-2-ol (XIb)

La photo-oxygénation du méthallyltriméthylsilane (II) est très lente. 5.12 g (0.039 mol) de ce composé sont irradiés pendant 11 h. Après le traitement habituel, on recueille 3.2 g d'alcools XI (a/b = 55/45). Rdt. 55%. Eb 92–95°C/45 mmHg. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.02 (XIb) et 0.09 (XIa), 2 singulets (45/55); SiCH₂ (XIb) 1.50, s; CCH₃ (XIa) 1.88, d (*J* 1 Hz); OH, 3.33; CH₂O, 3.86 (XIb) et 4.03 (XIa), singulets élargis; H éthyléniques, 4.60 et 4.86 (XIb), 5.33 (XIa) ppm; XIa: la double irradiation CH₂O–{C(3)H} et C(2)–CH₃–{C(3)H} montre que le couplage allylique est nul dans le premier cas, et égal à 1 Hz entre C(2)CH₃ et C(3)H qui doivent être en *trans* (XIa-trans).

Oxydation des alcools XIa et XIb:

Triméthylsilyl-3 méthyl-2 acroléine (XXII) et triméthylsilylméthyl-2 acroléine (XXIII)

Selon la méthode de Sharpless [33], 4.59 g (0.034 mol) de monohydrate de *N*-oxyde de *N*-méthylmorpholine (Fluka 67873) sont chauffés sous vide poussé pendant 3 h, et introduits dans un ballon contenant 2.45 g (0.017 mol) d'alcools XI (a/b = 55/45), en solution dans 170 cm³ d'acétone anhydre. Le catalyseur, 137 mg (0.143 mol) en RuCl₂(PPh₃)₃, est additionné, et la solution agitée 2 h à température ambiante. L'acétone est chassée sous vide, et remplacée par du chlorure de méthylène. Cette solution organique est lavée à l'eau (4 fois), séchée sur sulfate de sodium, et distillée. On recueille 1.74 g d'un mélange des deux aldéhydes XXII et XXIII (60/40). Rdt. 72%. Eb. 55–60°C/15 mmHg. Ces isomères sont séparés par CPPV (colonne 15% SE 30/Chrom. W, 50' × 3/8''):

XXII: RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ 0.25, s (9H); $\text{C}-\text{CH}_3$ 1.85, d (J 1.4 Hz, 3H); $\text{C}(3)\text{H}$ 6.71, q (1H); CHO 9.90 ppm. IR: F, 2960, 1690, 1255, 860, m, 2930, 2910, 2840, 1595, 1450, 1325, 700; f, 2740, 2700, 1375, 1150, 1030, 770, 750 cm^{-1} ; UV (cyclohexane) λ_{max} 233 nm (ϵ 12638), plusieurs épaulements entre 337 et 380 nm (ϵ 20 à 40). L'aldéhyde XXII a probablement la configuration *trans* (voir partie théorique). XXIII: RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ -0.02, s (9H); CH_2 , 1.75, s (2H); H éthyléniques, 5.80, m (1H) et 6.00, m (1H); CHO , 9.46, s (1H) ppm.

Triméthylsilyl-4 butène-3 ol-2 (XVIa) et triméthylsilyl-1 butène-3 ol-2 (XVIc)

La photo-oxygénation (1 h)/réduction de 2.57 g (0.02 mol) de *cis*-crotlyltriméthylsilane (IV) conduit à 2.37 g du mélange d'alcools XVI (a/c = 20/80). Rdt. 82%. Eb 76–79°C/30 mmHg. Trouvé: C, 58.3; H, 11.2. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OSi}$ calc. C, 58.26; H, 11.18%. RMN (^1H , 250 MHz, CDCl_3): SiCH_3 , δ 0.00 (XVIc, 80%), 0.03 (XVIa-*trans*, 10%), 0.10 (XVIa-*cis*, 10%); SiCH_2 (XVIc) 0.91; CH_3-C 1.21 (XVIa); CHO 4.40 et 4.22; H, éthyléniques: XVIc, 4.98 et 5.13 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 5.83 ($\text{C}=\text{CH}$), J_{AB} 1.5 Hz, J_{AX} (*trans*) 17 Hz, J_{BX} (*cis*) 10 Hz; XVIa-*cis*, 5.54 et 6.20, partie AB d'un système ABX, J_{AB} 14 Hz, J_{AX} 1 Hz, J_{BX} 9 Hz; XVIa-*trans*, 5.77 et 6.03 ppm, partie AB d'un système ABX, J_{AB} 19 Hz, J_{AX} 1.5 Hz, J_{BX} 5 Hz.

Les alcools XVIa et XVIc ont déjà été préparés par d'autres voies [21,22,37a–d,h].

Triméthylsilyl-3 cyclopentène-2-ol (XVIIa, XVIIc) et triméthylsilyl-5 cyclopentène-2-ol (XVIIc)

La photo-oxygénation (30 min)/réduction de 2.50 g (0.018 mol) de triméthylsilyl-3 cyclopentène-1 (V) fournit 2.50 g d'alcools XVII (a/c = 74/26). Rdt. 90%. Eb. 85–88°C/14 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ 0.08 (XVIIa, 74%) (litt. 0.07 [19]), 0 et -0.04 (XVIIc, *cis* et *trans*, 26%); CHO , 4.60, m; H éthyléniques, 5.6 à 6.0 (indifférenciés) ppm. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$, 2 bandes, la plus intense, à 1595 cm^{-1} , correspond à un vinylsilane (XVIIa), l'autre est à 1625 cm^{-1} (XVIIc).

Oxydation des alcools XVIIa, XVIIc

(Triméthylsilyl)-3 cyclopentène-2-one-1 (XXIV)

Afin de confirmer cette analyse, nous avons oxydé ce mélange d'alcools XVII (a/c = 74/26) (1.35 g, 0.0087 mol) par le dioxyde de manganèse sur carbone activé [34] (17 jours). La distillation fournit 0.61 g de (triméthylsilyl)-3 cyclopentène-2-one-1 (XXIV). Rdt. 60% (par rapport à XVIIa). Eb 104°C/20 mmHg (Litt. 90°C/9.5 mmHg [19]). Le produit majoritaire dans le mélange d'alcools est donc celui qui conduit à la cétone XXIV, à savoir l'isomère XVIIa. Dans le cas de XVIIc, la fonction alcool (puis cétone) en β du silicium doit conduire à une réaction de désilylation avec formation de cyclopentène-2-one. La présence de ce composé a été détectée dans la solution organique d'oxydation avant concentration. La protonolyse de XVIIc en milieu acide fort conduit aussi à la cyclopentène-2-one [19], mais ce ne sont pas les conditions expérimentales de l'oxydation ci-dessus.

(Triméthylsilylméthyl-1 méthyl-2 propène-2 yl)-1 phényl-4 urazole (IXc)

A une solution benzénique de 0.38 g (0.003 mol) de prényltriméthylsilane (I), on ajoute 0.47 g (0.003 mol) de phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5 (PTD) [36] en solution dans le même solvant. La réaction a lieu à température ambiante avec

disparition de la couleur rouge de l'énophile. Le benzène est chassé sous pression réduite. On obtient 0.81 g de l'adduit IXc. Rdt. 95%. F. 127°C. Trouvé: C, 60.6; H, 7.3; N, 13.3; C₁₆H₂₃O₂N₃Si calc.: C, 60.53; H, 7.30; N, 13.24%. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.02, s (9H); SiCH₂, 1.10, d (*J* 7 Hz, 2H); C-CH₃, 1.78, s (3H); CH-N, 4.66 (t. divisé, 1H); H éthyléniques 4.95 et 5.03 (2H); H ar. 7.46 (5H) ppm. RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.36; SiCH₂ et C-CH₃ 17.86 et 20.39; CH-N 57.80; =CH₂ 114.89; C_{ar} 125.38; 127.97; 128.94; 131.46; >C= 142.79; C=O 151.01; 153.27 ppm.

(Triméthylsilyl-3 méthyl-2 propène-2 yl)-1 phényl-4 urazole (XIIa) et (triméthylsilylméthyl-2 propène-2 yl) phényl-4 urazole (XIIb)

Même technique à partir du méthallyltriméthylsilane (II) et de la PTD. Rdt. 94%. Liquide visqueux. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.03 (XIIb), 0.08 (XIIa), singulets (27/73); SiCH₂ (XIIb), 1.48 (s); C-CH₃ (XIIa) 1.80, d (*J* 1 Hz); CH₂N, 3.97 (XIIb) et 4.18 (XIIa), s (27/73); H éthyléniques, 4.70 et 4.83 (XIIb), 5.47 (XIIa) ppm. RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.42 (XIIb) et 0.26 (XIIa); =CH₂ (XIIb) 113.47; >C= 140,25 (XIIb) 146.40 (XIIa); Si-C= (XIIa) 132.69 ppm.

(Triméthylsilyl-3 méthyl-1 propène-2-yl)-1 phényl-4 urazole (XIVa) et (triméthylsilylméthyl-1 propène-2 yl)-1 phényl-4 urazole (XIVc)

Même technique à partir du *trans*-crotyltriméthylsilane (III) et de la PTD. Rdt. 96%. Le produit brut est recristallisé dans le mélange pentane/benzène. F. 107°C. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.17 (XIVa-*cis*), 0.06 (XIVa-*trans*) et 0 (XIVc), 3 singulets (80/15/5); CCH₃ 1.40, d (*J* 7 Hz); CH-N, 4.86; H éthyléniques (XIVa-*cis*), partie AB d'un système ABX: 5.73 et 6.33, *J*_{AB} (³*J*_{*cis*}) (15 Hz, *J*_{AX} ~ 0, *J*_{BX} 9 Hz) ppm. RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -0.06, C_{éthyl}. 134.18 et 142.89 ppm.}}

A partir du *cis*-crotyltriméthylsilane (IV) et de la PTD, on obtient un mélange des mêmes produits (Rdt. 90%) dans des rapports différents: RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.17, 0.06 et 0, 3 singulets (15/25/60), SiCH₂ et CCH₃, 1.0 à 1.5; H éthyléniques, 5.26 (=CH₂, XIVc), 5.80 à 6.10 (=CH, XIVa-*trans* et XIVc, indifférenciés), 5.73 et 6.33 (XIVa-*cis*) ppm.

N-(Triméthylsilyl-4 méthyl-2 butène-3 yl)-N,N'-éthoxycarbonylhydrazine (Xa) et N-(triméthylsilylméthyl-1 méthyl-2 propène-2 yl)-N,N'-éthoxycarbonylhydrazine (Xc)

2.50 g (0.017 mol) de prényltriméthylsilane et 2.75 g (0.016 mol) d'azodicarboxylate d'éthyle sont chauffés à 90°C jusqu'à disparition de la couleur rouge-orangé de l'azoïque. On isole 3.77 g de composé X (a/b = 67/33). Rdt. 75%. Eb. 117°C/0.05 mmHg. Trouvé: C, 53.21; H, 8.96; N, 8.79. C₁₄H₂₈O₄N₂Si calc.: C, 53.13; H, 8.92; N, 8.85%. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.02, 0.06, 2 singulets (33/67); =CH₂ 4.8; CH=CH, système AB, 5.63, 6.26 ppm, *J*_{*trans*} 19 Hz; RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.16 (un signal); 4 signaux des C éthyléniques à 113.66 et 143.95 (Xc), 120.40 et 152.10 ppm, plus intenses (Xa).

N-(Triméthylsilyl-3 méthyl-2 propène-2-yl)-N,N'-éthoxycarbonylhydrazine (XIIIa) et N-(triméthylsilylméthyl-2 propène-2-yl)-N,N'-éthoxycarbonylhydrazine (XIIIb)

Même technique que précédemment à partir du méthallyltriméthylsilane (II). Rdt. 70%. Eb 122°C/0.1 mmHg. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.04 (XIIIb), 0.08

(XIIIa), s (45/55); C-CH₃ (XIIIa), 1.82, d (*J* 1 Hz); SiCH₂ (XIIIb) 1.47 (s); CH₂O et CH₂N 3.8–4.4; H éthyl. 4.63–4.73 (XIIIb) 5.40 (XIIIa) (45/55); RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.81 et -0.07; C_{éthyl.} 130.04; 149.00 (XIIIa), 109.06, 141.43 (XIIIb) ppm.

N-(Triméthylsilyl-3 méthyl-1 propène-2-yl)-*N,N'*-éthoxycarbonyl-hydrazine (XVa)

Même technique à partir du *trans*-crotyltriméthylsilane (III). Rdt. 89%. Eb. 122–125°C/0.1 mmHg. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.05 (XVa-*cis*) 0.15 (XVa-*trans*), 2 singulets (68/32); CH-N 4.66; H_{éthyl.} 5.13–6.47 ppm, 2 systèmes ABX superposés (³*J*_{*cis*} 14 Hz, ³*J*_{*trans*} 18 Hz; RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.49 (*trans*), -0.19 (*cis*); C_{éthyl.} 130.43, 144.60, 145.82 ppm.

A partir du *cis*-crotyltriméthylsilane (IV) et de l'ADE, on obtient uniquement l'isomère *trans* de l'adduit XVa (Rdt. 92%).

Bibliographie

- 1 (a) A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 278 (1974) 375; (b) J. Organomet. Chem., 101 (1975) 187
- 2 M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 280 (1975) 787
- 3 A. Laporterie, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1976 No. 703.
- 4 A. Laporterie, J. Dubac, G. Manuel, G. Deleris, J. Kowalski, J. Dunogues et R. Calas, Tetrahedron, 34 (1978) 2669
- 5 (a) A. Gopalan, R. Moerck et P. Magnus, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 548; (b) S. Ohashi, W.E. Ruch et G.B. Butler, J. Org. Chem. 46 (1981) 614
- 6 K. Tamao, J. Yoshida, M. Akita, Y. Sugihara, T. Iwahara et M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 255.
- 7 (a) W.E. Fristad, Th.R. Bailey, L.A. Paquette, R. Gleiter et M.C. Bohm, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 4420; (b) W.E. Fristad, Th.R. Bailey et L.A. Paquette, J. Org. Chem., 45 (1980) 3028.
- 8 A. Laporterie, J. Dubac et P. Mazerolles, J. Organomet. Chem., 202 (1980) C89.
- 9 (a) A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, J. Organomet. Chem., 206 (1981) C25; (b) 216 (1981) 321.
- 10 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, J. Organomet. Chem., 210 (1981) C33.
- 11 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac et P. Mazerolles, Nouveau J. Chimie, 6 (1982) 67.
- 12 A. Laporterie, M. Joanny, H. Iloughmane et J. Dubac, Nouveau J. Chimie, 7 (1983) 225.
- 13 A. Laporterie, H. Iloughmane et J. Dubac, J. Organomet. Chem., 244 (1983) C12.
- 14 A. Laporterie, H. Iloughmane et J. Dubac, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 3521
- 15 (a) C.S. Foote, Acc. Chem. Res., 1 (1968) 104; (b) D.R. Kearns, Chem. Rev., 71 (1971) 395; (c) R.W. Denny et A. Nickon, Org. React., 20 (1973) 133; (d) A.A. Frimer, Chem. Rev., 79 (1979) 359; (e) K. Gollnick et H.J. Kuhn, dans H.H. Wasserman et R.W. Murray (Ed.), Singlet Oxygen, Academic Press, New York, 1979; (f) L.B. Harding et W.A. Goddard III, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 439; (g) H.H. Wasserman et J.L. Ives, Tetrahedron, 37 (1981) 1825; (h) A.A. Gorman, Chem. Soc. Rev., 10 (1981) 205; (i) J. Rigaudy, L'Actualité Chimique, (1974) 7.
- 16 G.M. Rubottom et M.I. Lopez Nieves, Tetrahedron Lett., (1972) 2423.
- 17 C.W. Jefford et C.G. Rimbault, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 6437.
- 18 E. Friedrich et W. Lutz, Angew. Chem. Int. Ed., 16 (1977) 413.
- 19 J.M. Reuter, A. Sinha et R.G. Salomon, J. Org. Chem., 43 (1978) 2438.
- 20 (a) L.N. Khabibullina, V.S. Gumerova, A.R. Kuzyev, L.M. Khalikov, V.P. Yur'ev et G.A. Tolstikov, Zh. Obshch. Khim., 48 (1978) 2732; (b) L.N. Khabibullina, V.S. Gumerova, N.G. Komalenkova et V.P. Yur'ev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1979) 1416; (c) L.N. Khabibullina, V.S. Gumerova, A.R. Kuzyev, L.I. Nechitailo, L.M. Khalikov, V.P. Yur'ev et S.R. Rafikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 249 (1979) 1131; (d) L.N. Khabibullina, V.S. Gumerova, V.P. Yur'ev et S.R. Rafikov, *ibid.*, 256 (1981) 1138.
- 21 G. Manuel, G. Bertrand et F. El Anba, Organometallics, 2 (1983) 391.

- 22 J.C. Florence, Thèse de 3e cycle, Université Paul Sabatier, No. 952, Toulouse, 1970.
- 23 (a) H.M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 556; (b) E.C. Keung et H. Alper, *J. Chem. Educ.*, 49 (1972) 97; (c) W. Oppolzer et V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17 (1978) 476.
- 24 (a) S. Inagaki, H. Fujimoto et K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4693; (b) C.A. Seymour et F.D. Greene, *ibid.*, 102 (1980) 6384; (c) L.M. Stephenson et D.L. Mattern, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3614; (d) O. Achmatowicz et J. Szymoniak, *ibid.*, 45 (1980) 1228 et 4774; (e) S. Ohashi, K. Leong, K. Matyjaszewski et G.B. Butler, *ibid.*, 45 (1980) 3467; (f) S. Ohashi et G.B. Butler, *ibid.*, 45 (1980) 3472; (g) C.A. Seymour et F.D. Greene *ibid.*, 47 (1982) 5226; (h) H. Münsterer, G. Kresze, M. Brechbiel et H. Kwart, *ibid.*, 47 (1982) 2679; (i) G. Jenner et M. Papadopoulos, *ibid.*, 47 (1982) 4201; (j) B.B. Snider, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 426; (k) M. Kato, Y. Okamoto, T. Chikamoto et T. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 1163; (l) S. El-Basil et M. Said, *Indian J. Chem.*, 19B (1980) 1071.
- 25 (a) G. Rousseau, P. Le Perchec et J.M. Conia, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3483; (b) M. Orfanopoulos, Sr. M. Bellarmine Grdina et L.M. Stephenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 275; (c) M. Orfanopoulos et L.M. Stephenson, *ibid.*, 102 (1980) 1417; (d) K.H. Schulte-Elte et V. Rautenstrauch, *ibid.*, 102 (1980) 1738; (e) K.N. Houk, J.C. Williams, Jr., P.A. Mitchell et K. Yamaguchi, *ibid.*, 103 (1981) 949; (f) A.A. Gorman, I.R. Gould et I. Hamblett, *ibid.*, 104 (1982) 7098; (g) L.M. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* (1980) 1005; (h) C.W. Jefford et C.G. Rimbault, *ibid.*, (1981) 91; (i) K. Yamaguchi, F. Fueno, I. Saito, T. Matsuura et K.N. Houk, *ibid.*, (1981) 749; (j) E.W.H. Asveld et R.M. Kellog, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1250; (k) J.R. Hurst et G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6854.
- 26 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 149.
- 27 (a) H. Bock et H. Seidl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87; (b) A. Schweig, U. Weidner et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 145.
- 28 G. Deleris, J.P. Pillot et J.C. Rayez, *Tetrahedron*, 36 (1980) 2215.
- 29 (a) J.A. Mangravite, *J. Organomet. Chem. Library*, *Organomet. Chem. Rev.* 7 (1979) 45; (b) T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, (1979) 761; (c) W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983, pp. 173–205.
- 30 La comparaison de la régiosélectivité des réactions de $^1\text{O}_2$ avec les allylsilanes acycliques et avec les oléfines de structure voisine ($\text{RCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ pour I, $\text{RC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ pour II, $\text{RCH}=\text{CHCH}_3$ pour III et IV) montre un accroissement de la migration γ dans I et IV [15e].
- 31 (a) L.A. Leites, T.K. Gar et V.F. Mironov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 158 (1964) 400; (b) J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 776; (c) J.F. Blanke, T.H. Chao et J. Laane, *J. Mol. Spectrosc.*, 38 (1971) 483; (d) M.T. Tribble et N.L. Allinger, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2147; (e) A. Schweig, U. Weidner et G. Manuel, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11 (1972) 837.
- 32 L'effet *cis* ou P.S.E.A. (Preference for the Syn Ene Addition) conduit à un arrachement préférentiel de l'hydrogène allylique du côté disubstitué (position relative *cis* de deux substituants) des oléfines trisubstituées, et à une plus grande réactivité vis à vis de $^1\text{O}_2$ des oléfines disubstituées *cis* plutôt que *trans* [15,25d,e].
- 33 K.B. Sharpless, K. Akashi et K. Oshima, *Tetrahedron Lett.*, (1976), 2503.
- 34 L.A. Carpino, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3971.
- 35 (a) J. Otera, T. Mandai, M. Shiba, T. Saito, K. Shimohata, K. Takemori et Y. Kawasaki, *Organometallics*, 2 (1983) 332; (b) R. Bloch et J.M. Denis, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) C9; (c) R. Mantione et Y. Leroux, *ibid.*, 31 (1971) 5.
- 36 R.C. Cookson, S.S. Gupte, I.D.R. Stevens, C.T. Watts, *Org. Synth.*, 51 (1971) 121.
- 37 (a) S.I. Sadykh-Zade et A.D. Petrov, *Zh. Obsch. Khim.*, 28 (1958) 1542; (b) S.I. Sadykh-Zade, I.V. Avgushevich et A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 112 (1957) 662; (c) A.D. Petrov et S.I. Sadykh-Zade, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* (1958) 513; (d) M.D. Stadnichuk et A.A. Petrov, *Zh. Obsch. Khim.*, 33 (1963) 3563; (e) J.P. Pillot, J. Dunogues et R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1975) 2143; (f) *id.*, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 268; (g) M.J. Carter, I. Fleming et A. Percival, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1981) 2415; (h) S.E. Denmark et T.K. Jones, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 4595; (i) M.L. Mancini et J.F. Honeck, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 4295.
- 38 M. Lefort, C. Simmonet, M. Birot, G. Deleris, J. Dunogues et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 1857.
- 39 (a) A.D. Petrov et G.I. Nikishin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1956) 243; (b) E.W. Abel et R.J. Rowley, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 199.
- 40 (a) D. Syferth, T.F. Jula, H. Dertouzos et M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 63; (b) H. Sakurai, Y. Kudo et H. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 1433.
- 41 Sai Keung Chiu et P.E. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4047.