

# Les bis-silanes bis-propargyliques comme précurseurs de bis(vinylidène) oxanes et oxépanes

Philippe Aubert, Jacques Pornet \*

Laboratoire de Synthèse Organique, URA 574, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

Reçu 29 Octobre 1996; revu 9 Janvier 1997; accepté 16 Janvier 1997

## Abstract

The preparation of bis-silanes  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{SiMe}_3$  ( $n = 1, 2$ ) is described. These silanes allow one to prepare bis(vinylidene)oxanes when  $n = 1$  and bis(vinylidene)oxepanes when  $n = 2$ .

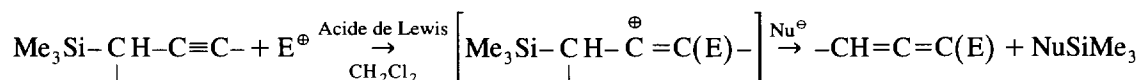
## Resumé

La préparation des bis-silanes bis-propargyliques  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{SiMe}_3$  ( $n = 1, 2$ ) est décrite. Ces silanes permettent de préparer des bis(vinylidène)oxanes, lorsque  $n = 1$ , et des bis(vinylidène) oxépanes, lorsque  $n = 2$ .

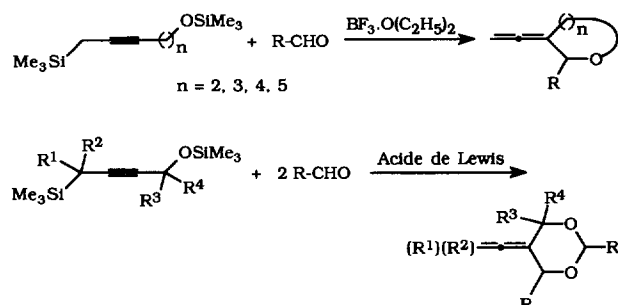
*Keywords:* Propargylsilanes; Electrophilic substitution; 3,5-Bis(vinylidene)-oxanes; 3,6-Bis(vinylidene)oxepanes

## 1. Introduction

Les propargyltriméthylsilanes sont d'excellents précurseurs de dérivés alléniques variés, simples ou fonctionnels [1]:

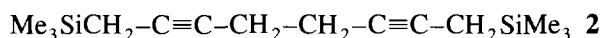
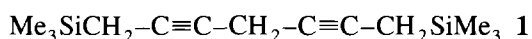


Lorsqu'il s'agit de propargyltriméthylsilanes  $\omega$ -fonctionnalisés, on observe la création facile d'hétérocycles porteurs d'un groupe vinylidène par une réaction de cyclisation intramoléculaire [2,3]:



\* Corresponding author.

La généralisation de ces résultats à des bis-silanes bis-propargyliques présentant un intérêt certain, des points de vue théorique et pratique, nous avons préparé les deux bis-silanes suivants:



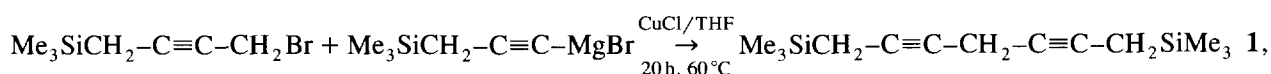
puis étudié leur réactivité vis-à-vis des aldéhydes et des cétones.

## 2. Resultats et discussion

### 2.1. Préparation des bis-silanes bis-propargyliques

#### 2.1.1. Bis-silane 1

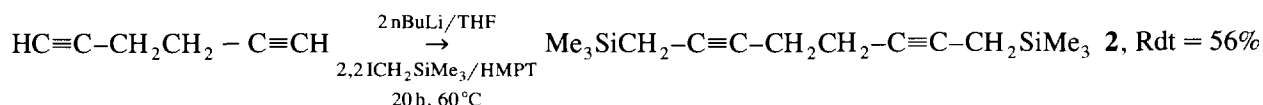
Il est préparé avec un excellent rendement selon [4] à partir du 1-bromo-4-triméthylsilylbut-2-yne (lui même obtenu à partir de l'alcool d'après [5]), par la réaction



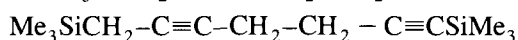
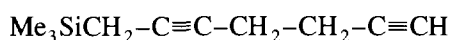
Rdt = 83%

#### 2.1.2. Bis-silane 2

Il est préparé à partir de l'hexa-1,5-diyne (obtenu selon [6]) en réalisant sa bis-métallation selon [7], puis la bis-alkylation par l'iodométhyl-triméthylsilane:



A noter que le produit de réaction isolé par évaporation-piégeage correspond à un mélange 80/14/6 du bis-silane 2 et de deux autres produits diyniques:



La formation de ces produits secondaires peut s'expliquer à partir du lithien monoalkylé: le premier, lors de l'hydrolyse de ce lithien, le second, par triméthylsilylation résultant de son attaque sur l'atome de silicium de  $\text{ICH}_2\text{SiMe}_3$ , selon [8].

Le bis-silane 2 est alors purifié par chromatographie sur colonne de silice (Rdt = 56%).

### 2.2. Réactivité vis-à-vis des aldéhydes en présence d'un acide de Lewis

Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas des propargyltriméthylsilanes simples ou  $\omega$ -fonctionnalisés [1–3], l'intervention d'une double réaction (chaque réaction correspondant à une seule transposition propargylique), puis d'une cyclisation in situ, pouvait conduire à la formation de bis(vinylidène)oxanes (pour 1) ou oxépanes (pour 2):

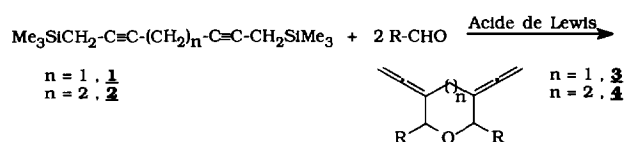
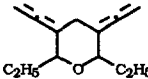
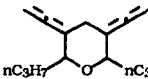
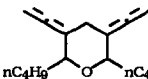
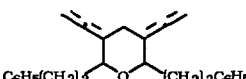
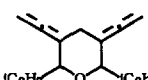
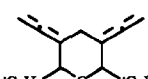
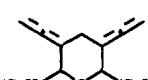


Tableau 1

Action du 1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne **1** sur les aldéhydes en présence de  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 

Aldéhydes	Cdt <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt (%)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHO}$	a		<b>3a</b> 79
$\text{nC}_3\text{H}_7\text{-CHO}$	a		<b>3b</b> 82
$\text{nC}_4\text{H}_9\text{-CHO}$	a		<b>3c</b> 91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$	a		<b>3d</b> 76
$\text{iC}_3\text{H}_7\text{-CHO}$	a		<b>3e</b> 80
$\text{iC}_4\text{H}_9\text{-CHO}$	a		<b>3f</b> 87
$\text{tC}_4\text{H}_9\text{-CHO}$	b		<b>3g</b> 67
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$	a	mélange inexploitable	

<sup>a</sup> (a) 10 mmol de R-CHO, 3 mmol de  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  et 2 mmol de bis-silane dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; réaction à 0°C, 40 min de 0 à 20°C puis 5 h à 20°C; (b) mêmes conditions que (a) mais 8 h à 20°C.

### 2.2.1. Cas du 1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne **1**, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1: on constate que les aldéhydes à groupe alkyle conduisent aux bis(vinylidène)oxanes **3** attendus avec d'excellents rendements (Rdt = 67–91%).

Signalons que l'utilisation de  $\text{TiCl}_4$  s'est révélée possible, mais moins performante.

### 2.2.2. Cas du 1,8-bis(triméthylsilyl)octa-2,6-diyne **2**, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. Les aldéhydes à groupe alkyle primaire et secondaire conduisent aux bis(vinylidène)-oxépanes **4** avec d'excellents rendements (Rdt = 70–85%); lorsque le groupe R est un alkyle tertiaire ou un phényle, le rendement est moyen (Rdt = 41–47%). Il faut souligner cependant que contrairement au bis-silane **1**, le bis-silane **2** donne une réaction avec le benzaldéhyde.

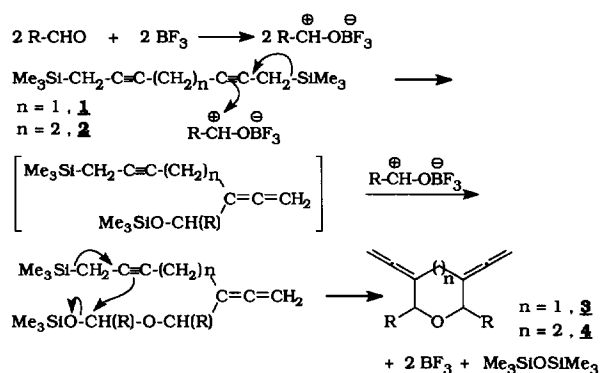
Tableau 2

Action du 1,8-bis(triméthylsilyl)octa-2,6-diyne **2** sur les aldéhydes en présence de  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 

Aldéhydes	Cdt <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt (%)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHO}$	a		85
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO}$	a		85
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{-CHO}$	a		82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$	a		72
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO}$	a		70
$i\text{C}_4\text{H}_9\text{-CHO}$	a		77
$t\text{C}_4\text{H}_9\text{-CHO}$	b		41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$	a		47

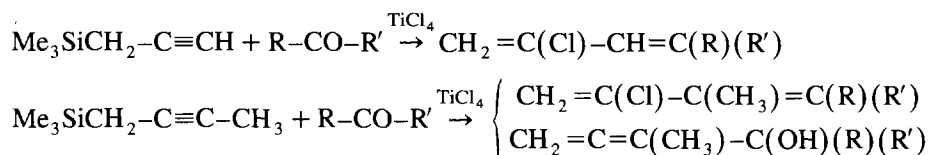
<sup>a</sup> (a) 10 mmol de R-CHO, 3 mmol de  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  et 2 mmol de bis-silane dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; réaction à 0°C, 40 min de 0 à 20°C puis 5 h à 20°C; (b) mêmes conditions que (a) mais 8 h à 20°C.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante:

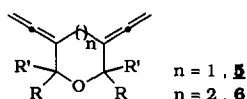


### 2.2.3. Essai de généralisation au cas des cétones

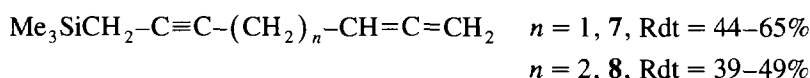
La réactivité des propargyltriméthylsilanes vis-à-vis des cétones est nettement plus faible que vis-à-vis des aldéhydes; de plus, en opérant en présence de  $\text{TiCl}_4$ , il se forme assez souvent des dérivés chloropréniques [9,10]:



Nous avons cependant fait réagir les bis-silanes **1** et **2** avec trois cétones ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ ) en présence d'un acide de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ou  $\text{TiCl}_4$ ) en espérant obtenir les bis(vinylidène)oxanes **5** et oxépanes **6**:



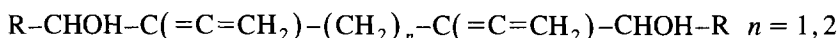
Que ce soit avec **1** ou avec **2**, la réaction n'a conduit à aucun oxacycle: seul est isolé, après hydrolyse du milieu réactionnel, le produit de mono-protodésilylation du bis-silane de départ:



## 3. Conclusion

Les bis-silanes **1** et **2** se comportent de manière similaire vis-à-vis des aldéhydes: il y a bis-réaction, chaque réaction correspondant à une seule transposition propargylique. Les résultats obtenus ici sont en accord avec ceux observés au niveau d'un bis-silane bis-allylique [11]. Ces réactions permettent l'accès régiospécifique, en une étape, à des bis-(vinylidène)oxanes **3** et oxépanes **4**, généralement avec d'excellents rendements ( $\text{Rdt} = 70\text{--}91\%$ ), excepté lorsque R est un groupe alkyle tertiaire ou phénylique ( $\text{Rdt} = 41\text{--}67\%$ ).

De tels hétérocycles pourraient être obtenus, par exemple, par déshydratation [12] de diols du type



Cependant la synthèse de tels diols nécessiterait d'appliquer deux fois à des molécules fonctionnelles judicieusement choisies l'une des méthodes de préparation [13,14] des alcools  $\alpha$ -alléniques.

De telles molécules présentent un intérêt synthétique marqué en tant qu'hétérocycles de taille moyenne [15,16]; en particulier, les oxacycles à six ou sept chaînons interviennent fréquemment dans la structure des produits naturels [17–20]. Ces hétérocycles peuvent également être de remarquables intermédiaires de synthèse, compte-tenu de la grande réactivité du système allénique (par exemple, transformation en groupe méthylcétone) et de ses nombreuses applications [21,22].

## 4. Partie expérimentale

### 4.1. Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre: 0,63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou avec un appareil 90P 3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre: 0,95 cm) à remplissage 30% SE 30.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un

appareil IR 4240 Beckman. Les fréquences IR sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . Intensité des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à 60 MHz sur un spectromètre Perkin–Elmer R 24 A et à 89,5 MHz sur un spectromètre Jeol JNM-EX 90; les spectres  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à 22,5 MHz sur un spectromètre Jeol JNM-EX 90. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7,26$  pour  $^1\text{H}$  et  $\delta = 77,00$  pour  $^{13}\text{C}$ ). Multiplicité des raies: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet).

Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre Fisons TRIO 1000 en impact électronique à 70 eV ou en ionisation chimique (méthane).

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

## 4.2. Préparation des bis-silanes bis-propargyliques

### 4.2.1. 1,7-Bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne **1**

4.2.1.1. Préparation de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$  d'après [23]. A 120 ml de THF désoxygéné refroidi à  $-78^\circ\text{C}$ , on ajoute goutte à goutte 0,1 mol (64 ml) de  $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}$  (solution 1,56 M dans l'hexane) puis 0,1 mol (11,2 g) de propargyltriméthylsilane. On laisse remonter la température à  $-30^\circ\text{C}$  et on agite 30 min. On ajoute 0,2 mol (6 g) de  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  à la température de  $0^\circ\text{C}$ , puis on agite 2 h à  $20^\circ\text{C}$ . On chauffe à reflux pendant 2 h à  $45^\circ\text{C}$ . On refroidit la solution à température ambiante et on hydrolyse par 300 ml d'eau glacée. Après décantation, extraction par  $4 \times 50$  ml d'éther et séchage des phases étherées sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , les solvants sont éliminés sous pression réduite jusqu'à  $P = 20$  Torr et le produit est distillé sous pression réduite.

Eb  $58^\circ\text{C}/0,3$  Torr; Rdt = 73%. IR: 3350F (OH); 2220F ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 1250F, 845F, 755m ( $\text{SiMe}_3$ ).  $^1\text{H}$  RMN: 0,11 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1,32 (t,  $J$  2,5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,52 (s, 1H, OH); 4,00 (t,  $J$  2,5 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).

4.2.1.2. Préparation de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$  d'après [5]. A un mélange de 0,075 mol (10,7 g) de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$ , 25 ml d'éther anhydre et 0,5 ml de pyridine, on ajoute à  $-35^\circ\text{C}$  0,025 mol + 10% d'excès (7,4 g) de  $\text{PBr}_3$ . On maintient l'agitation successivement pendant 2 h à  $-30^\circ\text{C}$ , 4 h à température ambiante et enfin 1 h à  $40^\circ\text{C}$ . Après refroidissement, le milieu réactionnel est traité par 100 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Après décantation, extraction par  $3 \times 50$  ml d'éther et séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , les solvants sont éliminés sous pression réduite jusqu'à  $P = 20$  Torr. Le bromure est isolé par distillation sous pression réduite.

Eb  $45^\circ\text{C}/0,1$  Torr; Rdt = 82%. IR: 2230F ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 1250F, 840F, 760m ( $\text{SiMe}_3$ ).

4.2.1.3. Préparation du bis-silane **1**, selon [4]. Au bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 0,074 mol (8 g) de bromure d'éthyle, de 0,074 mol + 10% d'excès (2 g) de magnésium et de 60 ml de THF anhydre, on ajoute à température ambiante 0,065 mol (7,3 g) de propargyltriméthylsilane. L'agitation est poursuivie pendant 2 h à  $35^\circ\text{C}$ .

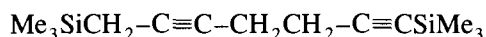
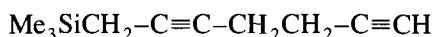
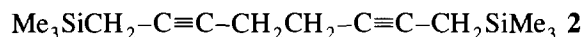
A la solution magnésienne obtenue, on ajoute 3 mmol (0,3 g) de CuCl, puis on agite pendant 15 min à température ambiante. On ajoute alors 0,044 mol (9,1 g) de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$ , à la température de  $45^\circ\text{C}$  et le milieu réactionnel est chauffé pendant 20 h à  $60^\circ\text{C}$ . Après retour à  $20^\circ\text{C}$ , il est traité par 30 ml d'une solution aqueuse saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Après filtration, extraction par  $3 \times 30$  ml d'éther, lavage de la phase organique par 30 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl et séchage sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , les solvants sont éliminés sous pression réduite jusqu'à  $P = 20$  Torr. Le bis-silane **1** est isolé par distillation sous pression réduite.

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{SiMe}_3$  **1**. Eb  $93^\circ\text{C}/0,6$  Torr; Rdt = 83%. IR: 2220m ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 1250F, 850F, 760m ( $\text{SiMe}_3$ ).  $^1\text{H}$  RMN: 0,09 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 1,41 (t,  $J$  2,7 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3,07 (quint.,  $J$  2,7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN:  $-2,03$  ( $\text{SiMe}_3$ ); 6,92 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 9,90 ( $\text{CH}_2$ ); 73,72 et 77,39 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). SDM:  $m/z$  (%): 236 ( $\text{M}^+$ , 1); 221 ( $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 5); 205 (5); 169 (13); 163 ( $[\text{M} - \text{SiMe}_3]^+$ , 12); 148 (76); 133 (41); 96 (32); 73 ( $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ , 100) inter alia.

### 4.2.2. 1,8-Bis(triméthylsilyl)octa-2,6-diyne **2** selon [7]

A 0,016 mol (1,25 g) de  $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$  (préparé selon [6]) mis en solution dans 21 ml de THF désoxygéné refroidi à  $-30^\circ\text{C}$ , on ajoute goutte à goutte 0,032 mol (20 ml) de  $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}$  (solution 1,56 M dans l'hexane). On maintient l'agitation pendant 15 min à  $-30^\circ\text{C}$  puis pendant 30 min à  $0^\circ\text{C}$ . On ajoute 0,02 mol (3 ml) de HMPT puis 0,036 mol (7,8 g) de  $\text{ICH}_2\text{SiMe}_3$  et on chauffe à  $60^\circ\text{C}$  pendant 20 h. Le milieu réactionnel est versé dans

45 ml d'eau glacée. Après décantation, extraction par  $3 \times 35$  ml d'éther et séchage des phases étherées sur  $K_2CO_3$ , les solvants sont éliminés sous pression réduite jusqu'à  $P = 20$  Torr. Par évaporation-piégeage sous pression réduite jusqu'à  $P = 0,01$  Torr, on obtient le mélange 80/14/6 des trois produits:



Par chromatographie sur colonne (éluant acétate d'éthyle/heptane: 1/3) en utilisant un gel de silice de granulométrie 0,040–0,063 mm, le bis-silane **2** est obtenu pur. Rdt = 56%.

$Me_3SiCH_2-C\equiv C-CH_2CH_2-C\equiv C-CH_2SiMe_3$  **2**. IR: 2230m ( $C\equiv C$ ); 1250F, 850F, 760m ( $SiMe_3$ ).  $^1H$  RMN: 0,06 (s, 18H,  $SiMe_3$ ); 1,38 (t,  $J$  1,3 Hz, 4H,  $CH_2Si$ ); 2,28 (t,  $J$  1,3 Hz, 4H,  $CH_2$ ).  $^{13}C$  RMN: -2,18 ( $SiMe_3$ ); 6,92 ( $CH_2Si$ ); 20,01 ( $CH_2$ ); 77,69 et 78,16 ( $C\equiv C$ ). SDM:  $m/z$  (%): 250 ( $M^+$ , 1); 235 ( $[M - CH_3]^+$ , 23); 177 ( $[M - SiMe_3]^+$ , 55); 162 (29); 147 (57); 145 (22); 121 (10); 83 (14); 73 ( $[Me_3Si]^+$ , 100) inter alia.

$Me_3SiCH_2-C\equiv C-CH_2CH_2-C\equiv CH$ . IR: 3310F, 2120m ( $C\equiv CH$ ); 2225m ( $C\equiv C$ ); 1250F, 850F, 760m ( $SiMe_3$ ).  $^1H$  RMN: 0,09 (s, 9H,  $SiMe_3$ ); 1,35–1,45 (m, 2H,  $CH_2Si$ ); 1,95–2,05 (m, 1H,  $\equiv CH$ ); 2,30–2,40 (m, 4H,  $CH_2$ ).  $^{13}C$  RMN: -2,15 ( $SiMe_3$ ); 6,89 ( $CH_2Si$ ); 19,06 et 19,42 ( $CH_2$ ); 68,88 ( $\equiv CH$ ); 77,00 et 78,82 ( $C\equiv C$ ); 83,26 ( $C\equiv$ ).

$Me_3SiCH_2-C\equiv C-CH_2CH_2-C\equiv CSiMe_3$ . IR: 2230f ( $C\equiv C$ ); 2180F ( $C\equiv CSiMe_3$ ); 1250F, 845F, 760F ( $SiMe_3$ ).  $^1H$  RMN: 0,08 (s, 9H,  $SiMe_3$ ); 0,13 (s, 9H,  $\equiv CSiMe_3$ ); 1,35–1,45 (m, 2H,  $CH_2Si$ ); 2,30–2,40 (m, 4H,  $CH_2$ ).  $^{13}C$  RMN: -2,09 ( $SiMe_3$ ); 0,09 ( $\equiv CSiMe_3$ ); 6,89 ( $CH_2Si$ ); 19,21 et 20,82 ( $CH_2$ ); 77,09 et 78,61 ( $C\equiv C$ ); 85,00 ( $\equiv CSi$ ); 105,97 ( $C\equiv$ ).

#### 4.3. Action des bis-silanes **1** et **2** sur les aldéhydes en présence de $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Les aldéhydes utilisés sont pour la plupart des produits commerciaux; ils sont préalablement séchés sur  $MgSO_4$ , redistillés et conservés sous atmosphère de diazote.

$(CH_3)_3C-CHO$ ; préparé selon [24,25]; Eb 68–70 °C/760 Torr; Rdt = 30%.

##### 4.3.1. Mode opératoire général (conditions (a))

Au réactif électrophile (10 mmol) en solution dans  $CH_2Cl_2$  (15 ml), on ajoute à 0 °C l'acide de Lewis (3 mmol, 0,42 g). L'agitation est maintenue pendant 5 min et on additionne le bis-silane (2 mmol) à 0 °C. On laisse ensuite la température du mélange réactionnel revenir à 20 °C en 40 min et l'agitation est maintenue pendant 5 h à 20 °C. Le mélange est alors traité par une solution aqueuse saturée en  $NaHCO_3$  (30 ml) et extrait à l'éther ( $3 \times 30$  ml). Les phases étherées sont séchées sur  $K_2CO_3$  et les solvants sont évaporés sous pression réduite ( $P = 20$  Torr). Après évaporation-piégeage sous pression réduite, les produits sont purifiés par chromatographie sur colonne (éluant acétate d'éthyle/heptane: 1/2) en utilisant un gel de silice de granulométrie 0,040–0,063 mm.

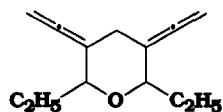
Les conditions (b) des variantes simples de ce mode opératoire.

##### 4.3.2. Produits obtenus

Bien que les structures suivantes possèdent deux  $C^*$ , nous n'avons observé, ni pour  $n = 1$ , ni pour  $n = 2$ , la présence de diastéréoisomères avec les moyens analytiques utilisés dans ce travail.

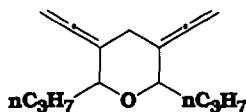
###### 4.3.2.1. 3,5-Bis(vinylidène)-2,6-dialkyloxanes ( $n = 1$ ).

**3a**



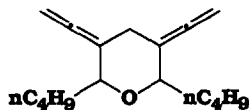
IR: 3050f, 1960F, 845F ( $C=C=CH_2$ ); 1100F ( $C-O-C$ ).  $^1H$  RMN: 0,95 (t,  $J$  7,2 Hz, 6H,  $CH_3$ ); 1,35–1,80 (m, 4H,  $CH_2CH_3$ ); 2,85–3,05 (m, 2H,  $CH_2$ ); 3,60–3,85 (m, 2H, OCH); 4,65–4,80 (m, 4H,  $CH_2=$ ).  $^{13}C$  RMN: 11,60 ( $CH_3$ ); 27,77 ( $CH_2CH_3$ ); 34,30 ( $CH_2$ ); 78,40 ( $CH_2=$ ); 79,44 (OCH); 101,25 ( $C=$ ); 203,80 ( $=C=$ ).

**3b**



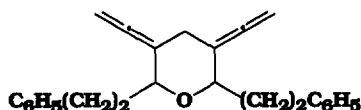
IR: 3060f, 1965F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1110F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,75–1,05 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,10–1,80 (m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 2,90–3,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 3,70–3,95 (m, 2H, OCH); 4,65–4,85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 13,81 (CH<sub>3</sub>); 18,85 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 32,93 (CH<sub>2</sub>); 35,23 (CH<sub>2</sub>CH); 76,34 (OCH); 77,00 (CH<sub>2</sub>=); 100,03 (C=); 202,37 (=C=).

3c



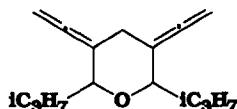
IR: 3055f, 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1120F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,70–1,05 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,10–1,75 (m, 12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 2,90–3,05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 3,65–3,90 (m, 2H, OCH); 4,65–4,85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 15,42 (CH<sub>3</sub>); 23,92, 29,35 et 34,30 ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 34,48 (CH<sub>2</sub>); 78,16 (OCH); 78,52 (CH<sub>2</sub>=); 101,58 (C=); 203,89 (=C=).

3d



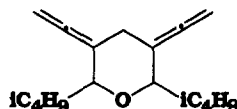
IR: 3090f, 3060f, 3030m, 1605m, 1495m, 700m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1960F, 850F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1135F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 1,65–2,05 (m, 4H, CHC H<sub>2</sub>); 2,30–3,00 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3,55–3,85 (m, 2H, OCH); 4,55–4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=); 7,12 (s, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C RMN: 31,70 (CH<sub>2</sub>); 32,90 (CH<sub>2</sub>C=); 34,84 (CH<sub>2</sub>); 75,36 (OCH); 77,51 (CH<sub>2</sub>=); 99,70 (C=); 125,69, 128,25, 128,49 et 142,01 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 202,34 (=C=).

3e



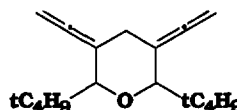
IR: 3060f, 1965F, 850F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1050F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,94 (d, *J* 6,6 Hz, 6H) et 0,97 (d, *J* 6,6 Hz, 6H) (CH<sub>3</sub>); 1,65–2,10 (m, 2H, CH); 2,85–3,05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 3,60–3,80 (m, 2H, OCH); 4,65–4,80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 18,22 et 21,24 (CH<sub>3</sub>); 33,38 (CH); 34,13 (CH<sub>2</sub>); 78,34 (CH<sub>2</sub>=); 82,10 (OCH); 100,84 (C=); 203,77 (=C=). SDM: *m/z* (%): 219 ([M + H]<sup>+</sup>, 19); 217 ([M + H]<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>, 35); 175 ([M + H]<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 47); 147 ([M + H]<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO, 100); 131 (21); 119 (44); 107 (29); 105 (45); 71 (32) inter alia.

3f



IR: 3050f, 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1120F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,86 (d, *J* 6,2 Hz, 6H) et 0,88 (d, *J* 6,3 Hz, 6H) (CH<sub>3</sub>); 1,05–2,05 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH); 2,90–3,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 3,70–4,05 (m, 2H, OCH); 4,60–4,80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 21,48 et 23,48 (CH<sub>3</sub>); 24,10 (CH); 33,08 (CH<sub>2</sub>); 41,88 (CH<sub>2</sub>CH); 74,58 (OCH); 77,09 (CH<sub>2</sub>=); 100,18 (C=); 202,31 (=C=).

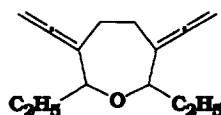
3g



IR: 3050f, 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1085F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,99 (s, 18H, CH<sub>3</sub>); 2,66 (d, *J*<sub>AB</sub> 13,3 Hz, 1H) et 3,02 (m, 1H) (CH<sub>2</sub>); 3,65–3,80 (m, 2H, OCH); 4,60–4,85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 26,16 (CH<sub>3</sub>); 34,22 (CH<sub>2</sub>); 37,26 (C); 76,43 (CH<sub>2</sub>=); 82,46 (OCH); 99,35 (C=); 203,65 (=C=).

#### 4.3.2.2. 3,6-Bis(vinylidène)-2,7-dialkyloxépanes (*n* = 2).

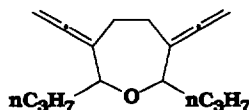
4a





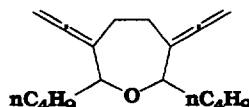
IR: 3060f, 1960F, 850F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1080F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,95 (t, *J* 7,2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,35–1,85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,10–2,60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=); 3,75–4,00 (m, 2H, OCH); 4,65–4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 10,44 (CH<sub>3</sub>); 28,16 (CH<sub>2</sub>); 31,05 (CH<sub>2</sub>C=); 75,36 (CH<sub>2</sub>=); 80,79 (OCH); 104,93 (C=); 205,26 (=C=).

4b



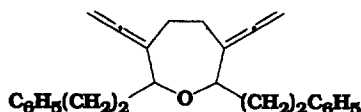
IR: 3050f, 1960F, 840F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1075F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,75–1,05 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,20–1,85 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 2,10–2,60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=); 3,85–4,05 (m, 2H, OCH); 4,60–4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 13,93 (CH<sub>3</sub>); 19,06 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 31,02 (CH<sub>2</sub>C=); 37,32 (CH<sub>2</sub>); 75,45 (CH<sub>2</sub>=); 78,85 (OCH); 105,16 (C=); 205,14 (=C=).

4c



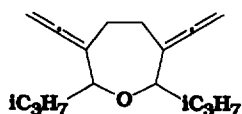
IR: 3050f, 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1080F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,75–1,00 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,15–1,70 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 2,10–2,60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=); 3,80–4,05 (m, 2H, OCH); 4,60–4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 14,05 (CH<sub>3</sub>); 22,55 et 28,04 (CH<sub>2</sub>); 31,02 (CH<sub>2</sub>C=); 34,84 (CH<sub>2</sub>); 75,42 (CH<sub>2</sub>=); 79,12 (OCH); 105,16 (C=); 205,17 (=C=).

4d



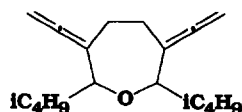
IR: 3090f, 3065f, 3030m, 1605F, 1495F, 700F (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1090F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 1,95–2,60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>C=, CHCH<sub>2</sub>); 2,75–3,10 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 4,10–4,35 (m, 2H, CH); 4,85–5,05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=); 7,40 (s, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C RMN: 30,84, 32,01 et 36,72 (CH<sub>2</sub>); 75,69 (CH<sub>2</sub>=); 78,25 (OCH); 104,81 (C=); 125,57, 128,17, 128,32 et 141,92 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 205,02 (=C=).

4e



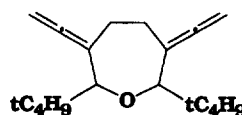
IR: 3050f, 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1065F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,88 (d, *J* 6,6 Hz) et 1,01 (d, *J* 6,5 Hz) (12H, CH<sub>3</sub>); 1,55–2,05 (m, 2H, CH); 2,10–2,60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=); 3,58 (dt, *J* 7,6 Hz, *J* 1,9 Hz, 2H, OCH); 4,60–4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 18,61 (CH<sub>3</sub>); 19,84 (CH<sub>3</sub>); 31,32 (CH<sub>2</sub>C=); 32,78 (CH); 74,97 (CH<sub>2</sub>=); 84,79 (OCH); 103,70 (C=); 205,77 (=C=). SDM: *m/z* (%): 233 ([M + H]<sup>+</sup>, 7); 231 ([M + H]<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>, 25); 189 ([M + H]<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 28); 161 ([M + H]<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO, 100); 160 (85); 145 (72); 133 (34); 121 (38); 119 (58); 105 (49); 71 (65) inter alia.

4f



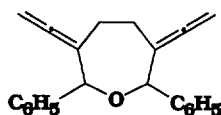
p IR: 3050f, 1960F, 840F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1075F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,95 (d, *J* 6,3 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,15–1,95 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH); 2,10–2,60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=); 3,95–4,20 (m, 2H, OCH); 4,65–4,75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 22,10 et 23,36 (CH<sub>3</sub>); 24,31 (CH); 31,02 (CH<sub>2</sub>C=); 44,33 (CH<sub>2</sub>); 75,51 (CH<sub>2</sub>=); 77,00 (OCH); 105,43 (C=); 205,08 (=C=).

4g



IR: 3050f, 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1080F (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 0,96 (s, 18H, CH<sub>3</sub>); 2,00–2,55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,60–3,70 (m, 2H, CH); 4,55–4,70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). <sup>13</sup>C RMN: 26,73 (CH<sub>3</sub>); 29,68 (CH<sub>2</sub>); 37,68 (C); 74,11 (CH<sub>2</sub>=); 87,17 (CH); 101,67 (C=); 206,90 (=C=).

4h



IR: 3080f, 3060f, 3030m, 1600m, 1495F, 700F (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 1960F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1075m (C–O–C). <sup>1</sup>H RMN: 2,05–2,65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 4,50–4,85 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>=); 7,00–7,75 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C RMN: 30,22 (CH<sub>2</sub>); 51,37 (CH); 77,30 (CH<sub>2</sub>=); 106,48 (C=); 126,20, 127,87, 127,93 et 142,46 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 202,99 (=C=).

#### 4.4. Action des bis-silanes 1 et 2 sur les cétones

Les cétones utilisées sont des produits commerciaux; ils sont préalablement séchés sur MgSO<sub>4</sub>, redistillés et conservés sous atmosphère de diazote.

Les conditions expérimentales employées sont les mêmes que dans le cas des réactions avec les aldéhydes.

##### 4.4.1. Produits obtenus

4.4.1.1. Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>–C≡C–CH<sub>2</sub>–CH=C=CH<sub>2</sub> 7. IR: 3065f, 1960F, 845F (CH=C=CH<sub>2</sub>); 2220m (C≡C); 1250F, 845F, 760m (SiMe<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H RMN: 0,08 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1,42 (t, J 2,7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Si); 2,75–3,00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,65–4,85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=); 4,95–5,25 (m, 1H, CH=). <sup>13</sup>C RMN: –2,12 (SiMe<sub>3</sub>); 6,95 (CH<sub>2</sub>Si); 18,97 (CH<sub>2</sub>); 75,72 (≡CCH<sub>2</sub>Si); 76,28 (CH<sub>2</sub>=); 78,88 (C≡); 87,68 (CH=); 208,48 (=C=).

4.4.1.2. Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>–C≡C–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH=C=CH<sub>2</sub> 8. IR: 3060f, 1960F, 855 épaulement (CH=C=CH<sub>2</sub>); 2220m (C≡C); 1250F, 845F, 760m (SiMe<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H RMN: 0,09 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 1,35–1,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Si); 2,10–2,30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 4,55–4,75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=); 5,00–5,35 (m, 1H, CH=). <sup>13</sup>C RMN: –2,12 (SiMe<sub>3</sub>); 6,95 (CH<sub>2</sub>Si); 19,00 et 28,52 (CH<sub>2</sub>); 75,09 (CH<sub>2</sub>=); 77,21 (≡CCH<sub>2</sub>Si); 78,04 (C≡); 89,05 (CH=); 208,48 (=C=).

## Bibliographie

- [1] J. Pornet, L. Miginiac, K. Jaworski, B. Randrianoelina, *Organometallics* 4 (1985) 333–338 et références citées.
- [2] J. Pornet, D. Damour, L. Miginiac, *Tetrahedron* 42 (1986) 2017–2024.
- [3] J. Pornet, D. Damour, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *Tetrahedron* 42 (1986) 2501–2510.
- [4] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 1988, p. 224.
- [5] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 1988, p. 247.
- [6] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 1988, p. 170.
- [7] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 1988, p. 117.
- [8] S.K. Chiu, P.E. Peterson, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4047–4050.
- [9] J. Pornet, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 453–454.
- [10] J. Pornet, B. Randrianoelina, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1327–1328.
- [11] C. Brouard, J. Pornet, L. Miginiac, *Tetrahedron* 48 (1992) 2385–2400.
- [12] M. Bartok, dans: S. Patai (Réd.), *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulfur Analogues*, Wiley, New York, 1980, Supplement E, Part 2, pp. 683–720.
- [13] H.F. Schuster, G.M. Coppola, *Allenés in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1984, pp. 132–145.
- [14] P.D. Landor, dans: S.R. Landor (Réd.), *The Chemistry of The Allenés*, Academic Press, London, 1982, pp. 95–118.
- [15] A.I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1974, pp. 76, 131 et références citées.
- [16] S. Coffey (Ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, vol. IV, *Heterocyclic Compounds*, Part E, Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 1977, p. 48 et références citées.
- [17] K.C. Nicolaou, *Aldrichim. Acta* 26 (1993) 63–77.
- [18] D.J. Faulkner, *Nat. Product Rep.* (1984) 251–280.
- [19] M. Satake, M. Murata, T. Yasumoto, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 361–362.
- [20] Y.M. Pu, B. Yagen, H. Ziffer, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 2129–2132.

- [21] W.T. Brady, dans: S. Patai (Réd.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, New York, 1980, Part 1, pp. 279–308.
- [22] H.F. Schuster, G.M. Coppola, *Allenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1984, pp. 57–88.
- [23] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edition, 1988, p. 81.
- [24] F.C. Withmore, A.L. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3714–3718.
- [25] E.E. Smisson, R.H. Johnsen, A.W. Carlson, B.F. Aycocock, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 3395–3400.