

Journal of Organometallic Chemistry, 93 (1975) 71–80
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SYNTHESES A PARTIR DE CARBANIONS ALLYLIQUES SILICIÉS

I. CARBANIONS DERIVES DE MONOALLYLSILANES

R.J.P. CORRIU*, J. MASSE** et D. SAMATE

*Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
 Place Eugène Bataillon, 34060 · Montpellier-Cédex (France)*

(Reçu le 14 janvier 1975)

Summary

Silicon-containing allyl carbanions are obtained from allylsilanes by two procedures. Their reactions with some organic reagents ($\text{CH}_2\text{---CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{Ph})_2\text{C=O}$, RC(O)NMe_2 , CO_2 etc.) are studied. They are found useful for the synthesis of various carbon-functional organosilanes.

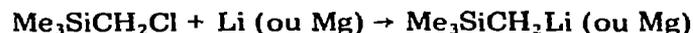
Résumé

Des carbanions allyliques siliciés sont obtenus par deux méthodes. Leurs réactions avec quelques réactifs organiques ($\text{CH}_2\text{---CH}_2$), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{Ph})_2\text{C=O}$, $\text{RC(O)N(CH}_3)_2$, CO_2 , etc. sont étudiés. Ce sont de bons agents de synthèse de silanes carbofonctionnels variés.

I. Introduction

Les méthodes jusqu'alors utilisées pour obtenir des organométalliques α -siliciés sont de trois types:

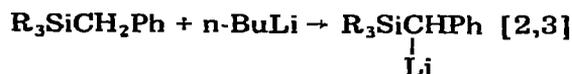
(1) Action d'un métal sur un chlorométhylsilane [1].



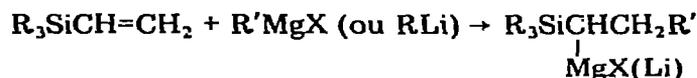
* A qui doit être envoyée toute correspondance.

** Adresse actuelle: Centre Universitaire, Avenue de Villeneuve, 66000 Perpignan (France).

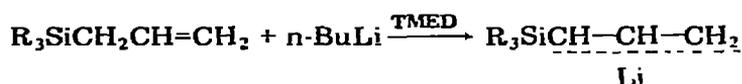
(2) Echange entre un benzylsilane ou méthylsilane et le n-butyllithium en présence de tetraméthyléthylènediamine (TMED).



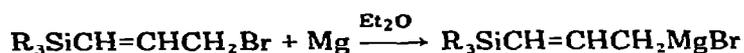
(3) Addition d'un organomagnésien ou organolithien sur un vinylsilane [5-11].



Le travail que nous décrivons ici porte sur la synthèse et la réactivité d'organométalliques dérivés d'allylsilanes, obtenus par les deux voies suivantes [12]:



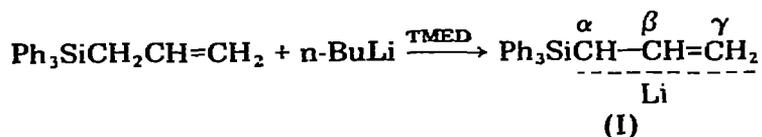
ou



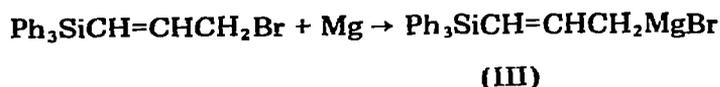
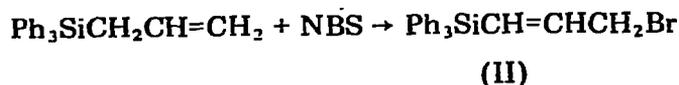
II. Préparation et comportement d'organométalliques allyliques dérivés du triphénylallylsilane

(a) Obtention

L'organolithien dérivé du triphénylallylsilane est obtenu par échange entre ce dernier composé et le n-butyllithium en présence de TMED. Cette méthode a déjà été largement utilisée dans le cas de dérivés sulfurés par Biellman et coll. [13].



Pour synthétiser l'organomagnésien, on traite le bromure allylique résultant de l'action de la N-bromosuccinimide (NBS) sur le triphénylallylsilane, par le magnésium au sein d'éther anhydre.



Il faut noter que le bromure II est peu réactif et que contrairement au bromure

TABLEAU 1

REACTIONS DES COMPOSES I ET III AVEC DES REACTIFS ORGANIQUES

Réactifs	Organolithien (I)			Organomagnésien (III)		
	Rdt (%)	attaq. α (%)	attaq. γ (%)	Rdt (%)	attaq. α (%)	attaq. γ (%)
H ₃ O ⁺	80	30-40 ^a	60-70	80	95	
CO ₂	60	20	80	60	85	15
Ph ₂ C=O	90		95	65		65 ^b
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ^c	70	40	60	70	90	10
(CH ₃) ₃ SiCl	80		100	50		100
CH ₃ I	80		100 ^d	sans réaction à 20°C		

^a Les pourcentages exprimés ont été déterminés, soit par chromatographie, ou RMN, soit après isolement des deux isomères séparés. ^b Dans le cas des réactions sur les cétones, le produit d'attaque en α subit la β -élimination lors d'hydrolyse acide et n'est donc pas séparé sous forme d'alcool silicié [5, 14]. ^c Réaction effectuée à température ambiante. ^d Ce produit est identique à celui obtenu dans la réaction de CH₃Mg I sur II.

d'allyle, on peut obtenir l'organomagnésien avec un bon rendement en opérant à température ambiante. Cependant, ce même bromure traité par du lithium métal à -45°, ne conduit qu'au produit de doublement.

(b) Réactions comparées

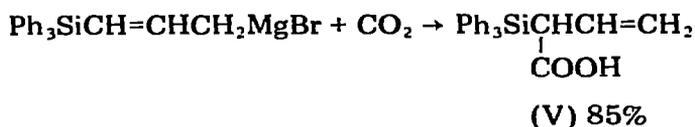
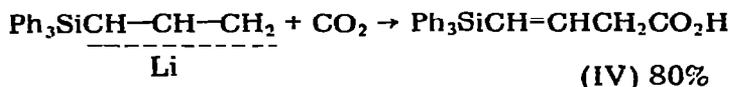
Nous avons effectué plusieurs réactions identiques à partir des deux organométalliques I et III dans le but de déterminer le pôle d'attaque préférentiel (C(α) ou C(γ)) de ceux-ci. Les résultats de ces réactions sont groupés dans le Tableau 1. On constate d'après l'examen de ce tableau que l'organomagnésien réagit plutôt par son carbone α alors que l'organolithien conduit surtout aux produits linéaires.

Cette répartition d'isomères est à rapprocher de celle obtenue à partir d'allyl-benzène [15] ou d'organométallique α -insaturés en général [16]. Il ne semble donc pas que le groupement triphénylsilyle ait une influence importante sur cette répartition.

A la lumière de ces résultats l'organolithien plus réactif et d'un accès plus facile, apparaît d'une utilité synthétique supérieure à celle de l'organomagnésien.

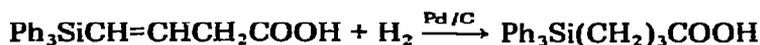
(c) Comportement des acides siliciés

Les acides α et γ siliciés sont obtenus, en majorité, respectivement, à partir de l'organomagnésien et de l'organolithien:

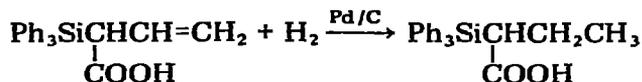


Ces deux acides peuvent être hydrogénés en présence de Pd/carbon et conduisent aux acides saturés VI, F. 170-171° (litt. [17] 171-172°) et VII, F. 188-189° avec

des rendements quantitatifs.



(VI)



(VII)

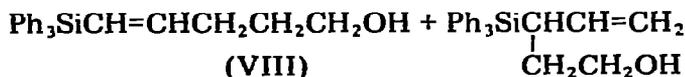
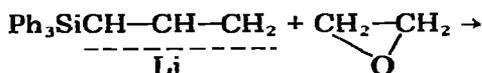
Nous avons ainsi une bonne méthode de synthèse d'acides carboxyliques α et γ siliciés.

Les acides ramifiés V et VII sont également très fragiles en milieu basique et rapidement décomposés par des traces de bases.



III. Action du (triphénylesilyl) allyllithium sur l'oxyde d'éthylène

Le (triphénylesilyl) allyllithium réagit rapidement sur l'oxyde d'éthylène pour donner les deux alcools suivants:

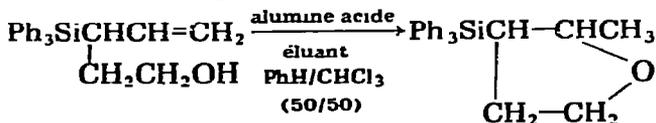


(VIII)

(IX)

Ces deux alcools peuvent être séparés à l'état pur par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant chloroforme) et sont facilement identifiables par leur spectre de RMN. (VIII, F. 99-100°, 2 protons oléfiniques à δ 6.20 ppm; IX, F. 81-82°, 3 protons oléfiniques centrés à δ 5.80 ppm.) Le pourcentage de ces deux alcools varie avec la température de la réaction. A la température ambiante, on obtient un mélange constitué par 40% de IX et 60% de VIII alors qu'à 5° l'alcool IX est majoritaire (90%).

Lorsque le mélange d'alcools est chromatographié sur alumine acide (ou très lentement sur alumine neutre), on obtient, seul, l'alcool VIII. L'isomère IX s'est cyclisé et a donné un tétrahydrofurane substitué. (Disparition du $\nu(\text{O}-\text{H})$ et $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ en IR, disparition des protons oléfiniques en RMN, apparition d'un méthyle).



(X)

L'alcool VIII ne se cyclise pas dans les mêmes conditions.

IV. Action du (triphénylsilyl) allyllithium sur les amides *N*-disubstituées

La *N,N*-diméthylacétamide et le *N,N*-diméthylbenzamide réagissent facilement sur l'organolithien I à la température ordinaire.

Après hydrolyse acide du milieu réactionnel on isole respectivement les cétones conjuguées XI et XII au lieu des produits attendus respectivement XIII et XIV (Cf. Schéma 1).

Les caractéristiques des composés obtenus correspondent à la structure conjuguée de XI et XII, en particulier la faible valeur de l'absorption infra-rouge (1660 et 1655 cm^{-1}) et la position des doublets du CH_2 à τ 7.50 et 7.40 ppm anormalement élevée, pour un méthylène situé entre deux carbones sp^2 .

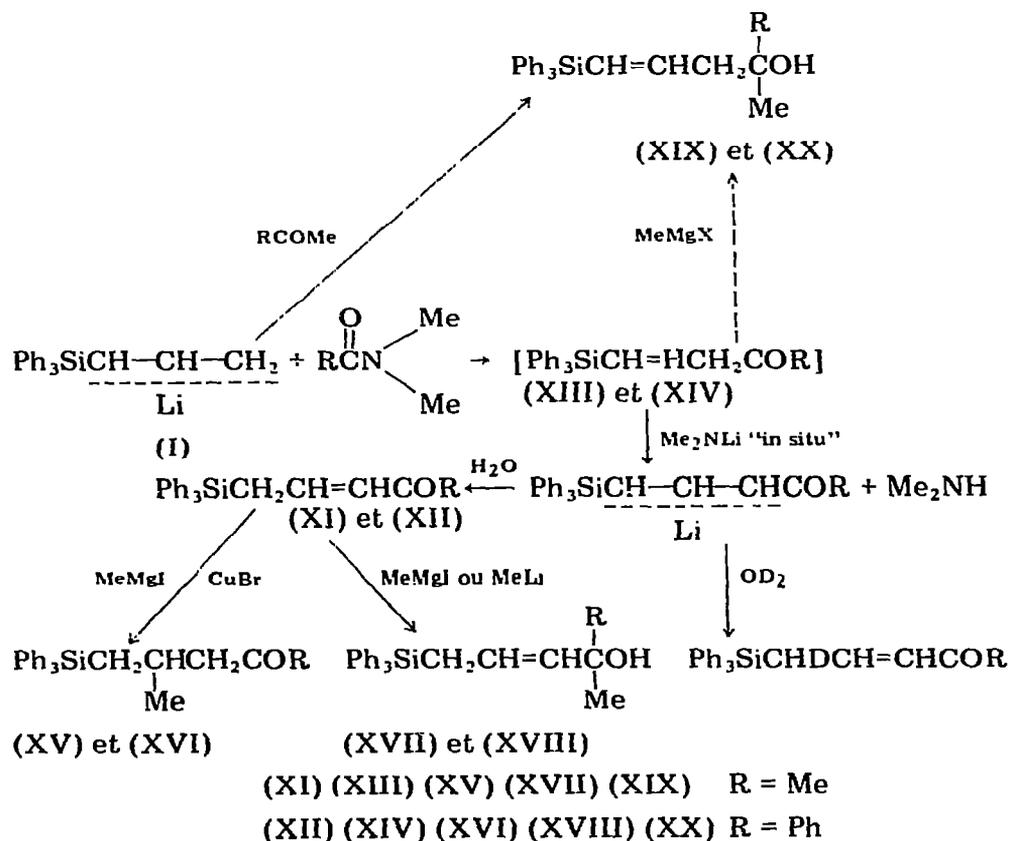
L'hydrolyse à l'eau lourde des produits de la réaction étudiée, conduit à l'incorporation de deutérium dans la molécule de cétone formée, au niveau du méthylène.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur XI et XII en présence de CuBr conduit aux produits d'addition 1-4, respectivement XV et XVI.

Ceci démontre la conjugaison du carbonyle avec la double liaison.

D'autre part, l'action de MeMgI sur XI et MeLi sur XII produit les alcools d'addition normale sur le carbonyle soit XVII et XVIII.

SCHEMA 1



Ces alcools sont différents des alcools isomères non conjugués (XIX et XX) qui devraient être obtenus par action de MeMgX sur les cétones XIII et XIV. Ces alcools ont été préparés indirectement par action de l'acétone et de l'acétophénone sur l'anion I.

On peut expliquer la formation des produits observés par une isomérisation des cétones non conjuguées, due à la présence de Me_2NLi dans le milieu (Cf. Schéma 1).

Les réactions que nous venons de décrire ici, montrent que les organométalliques allyliques siliciés sont de bons agents de synthèse permettant d'obtenir des silanes carbofonctionnels variés, difficilement accessibles par d'autres voies.

On peut, en particulier, par simple hydrogénation aboutir à des acides et cétones γ -siliciés insaturés ou saturés que peu de méthodes décrivaient jusqu'alors [18].

Partie expérimentale

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les carbanions sont d'abord préparés, en général dans l'éther anhydre, et mis à réagir dans le même solvant. Après hydrolyse acide du milieu réactionnel, extraction et élimination des solvants, les produits attendus sont isolés soit par cristallisation, soit par chromatographie sur alumine neutre ou acide.

Préparation du (triphénylsilyl) allyllithium (I)

6 g (0.02 mole) de triphénylallylsilane sont agités, pendant 5 heures, dans 100 cm^3 d'éther anhydre, avec 3 cm^3 de TMED et 20 cm^3 d'une solution 1 M de *n*-butyllithium ajouté goutte à goutte. La solution jaune ainsi obtenue sera traitée par les différents réactifs.

Préparation du bromure de (triphénylsilyl) allylmagnésium (III)

Le bromure II est obtenu en portant à l'ébullition 15 g (0.05 mole) de triphénylallylsilane, dans 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone, et la quantité stoechiométrique de *N*-bromosuccinimide, en présence de quelques mg de peroxyde de benzoyle. La réaction terminée, la solution est filtrée et le CCl_4 évaporé sous vide. Le bromure cristallise en solvant benzène-hexane. Après recristallisation dans le même solvant, ses caractéristiques sont les suivantes: F. 97-98°; Rdt. 75%; RMN: doublet du CH_2 à 6.10 ppm, 2 protons oléfiniques centrés à 3.7 ppm. (Anal. Trouvé: C, 66.30; H, 5.10; Si, 7.40; Br, 21.0. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrSi}$ calc.: C, 66.49; H, 5.01; Si, 7.35; Br, 21.10%.)

L'organomagnésien correspondant (III) est obtenu par action du bromure en solution dans l'éther, sur un excès de magnésium, à la température ambiante.

Les réactions effectuées à partir de I et III ayant été conduites de la même manière, nous ne décrivons ici que les premières.

Réactions à partir du (triphénylsilyl) allyllithium

Hydrolyse. L'hydrolyse acide (HCl, 1 N) de 10 cm^3 de lithien (0.3 M) permet d'obtenir un mélange brut d'allyl- et de propényl-silane dont il est facile de déterminer la composition en RMN, par intégration des signaux dus aux CH_2 et CH_3 (résultat Tableau 1).

Carbonatation. La carbonatation de 0.01 mole de lithien est effectuée par de la glace carbonique, et suivie d'une hydrolyse acide. La chromatographie sur couche mince (CCM) du mélange réactionnel indique la présence de deux acides, celui qui migre le moins vite étant le plus abondant. Ce dernier cristallise directement, le reste est séparé par chromatographie sur couche mince préparative (Rdt. 60%). (Trouvé: C, 76.74; H, 5.94; Si, 8.13. $C_{22}H_{20}O_2Si$ calc.: C, 76.74; H, 5.81; Si, 8.14%.)

$Ph_3SiCH=CHCH_2COOH$ (IV) (80% du mélange): F. 157-158°; IR: caractéristique de la fonction acide carboxylique, $>C=O$ à 1710 cm^{-1} ; RMN: doublet du CH_2 à τ 6.67 ppm, deux protons oléfiniques à τ 3.7 ppm (massif étroit).

$Ph_3SiCH(COOH)CH=CH_2$ (V) (20% du mélange): F. 179-180°; IR caractéristique de la fonction acide carboxylique, $>C=O$ à 1690 cm^{-1} ; RMN: doublet de CH à τ 6.28, système caractéristique du groupement vinyle centré à τ 4.1 et 5.1 ppm.

Hydrogénation des acides IV et V

600 mg de chacun des acides ont été hydrogénés dans 10 cm^3 de dioxane en présence de 20 mg de Pd/C (5/100) et sous pression atmosphérique d'hydrogène.

Les acides hydrogénés cristallisent directement après évaporation du solvant, le rendement est quantitatif. (Trouvé: C, 76.20; H, 6.52; Si, 8.20. $C_{22}H_{22}OSi$ calc.: C, 76.30; H, 6.36; Si, 8.09%.)

$Ph_3Si(CH_2)_3COOH$ (VI): F. 170-171° (litt. [17] 171-172°); $Ph_3SiCH(COOH)CH_2CH_3$ (VII): F. 188-189°; IR: $>C=O$ à 1690 cm^{-1} ; RMN: triplet de CH_3 à τ 9.05 ppm, massif du CH_2 centré à τ 8.25 ppm, massif du CH centré à τ 7.22 ppm.

Action sur la benzophénone

10 mmoles de lithien sont additionnés à 10 mmoles (1.82 g) de benzophénone dans 20 cm^3 d'éther, à la température ordinaire. Après traitement usuel, le produit de la réaction cristallise directement. Recristallisation dans le benzène-hexane. (Trouvé: C, 84.2; H, 6.3; Si, 5.4. $C_{34}H_{30}OSi$ calc.: C, 84.23; H, 6.23; Si, 5.80%.)

$Ph_3SiCH=CHCH_2CPh_2OH$ (Rdt. 90%), F. 131-132°, IR indique la présence du OH à 3600 cm^{-1} ; RMN: doublet du CH_2 à τ 6.75 ppm, massif des deux protons oléfiniques à τ 3.75 ppm.

Action sur le triméthylchlorosilane (TMCS)

A 3 mmoles de lithien (0.03 M) on ajoute un excès de TMCS dans 20 cm^3 d'éther. La réaction est rapide. Après hydrolyse et traitement habituel, on sépare le produit triméthylsilylé, soit par cristallisation, soit par chromatographie sur alumine neutre. (Trouvé: C, 74.45; H, 7.67; Si, 15.30. $C_{24}H_{28}Si_2$ calc.: C, 77.42; H, 7.52; Si, 15.06%.) $Ph_3SiCH=CHCH_2SiMe_3$ (Rdt. 80%) F. 55-56°; IR: Si-Me à 1250 cm^{-1} ; RMN: CH_2 doublet à τ 8.23 ppm, massif des protons oléfiniques (*i* 2) à τ 4 ppm.

Action sur l'iodure de méthyle

4 mmoles de lithien sont mis à réagir avec un excès de CH_3I dans 10 cm^3

d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). On agite une nuit à température ambiante. L'analyse en chromatographie phase vapeur du mélange réactionnel montre qu'il s'est formé 80% d'un produit dont les caractéristiques spectrales sont identiques à celui obtenu par la réaction:



F. 107°; RMN: triplet du CH₃ à τ 8.90 ppm, protons oléfiniques centrés à τ 3.80 ppm (*i* 2). (Trouvé: C, 83.93; H, 7.10; Si, 8.8. C₂₂H₂₂Si calc.: C, 84.06; H, 7.01; Si, 8.91%.)

Action sur l'oxyde d'éthylène

On ajoute lentement la solution d'oxyde d'éthylène dans l'éther anhydre à la quantité stoechiométrique d'organolithien (en général 0.02 mole) à la température ambiante. Après une heure d'agitation, le mélange est hydrolysé. La CCM montre la présence de deux alcools qui sont séparés par chromatographie sur alumine neutre (éluant PhH/CHCl₃ 50/50 puis CHCl₃ seul) et sont isolés avec un rendement global de 70%.

Ph₃SiCH=CH(CH₂)₃OH (VIII): F. 99-100°; IR: $\nu(\text{O—H})$ à 3640 cm⁻¹, $\nu(\text{C=C})$ à 1620 cm⁻¹; RMN: protons oléfiniques (*i* 2) sous forme d'un massif étroit centré à τ 3.80, triplet du CH₂O à 6.4 ppm, massifs centrés à τ 8.2 et 7.25 ppm (2 CH₂). (Trouvé: C, 80.13; H, 7.06; Si, 8.28. C₂₃H₂₄OSi calc.: C, 80.23; H, 6.98; Si, 8.14%.)

Ph₃SiCH(CH₂CH₂OH)CH=CH₂ (IX): F. 81-82°; IR: $\nu(\text{O—H})$ 3640 cm⁻¹, $\nu(\text{C=CH}_2)$ 1630 cm⁻¹; RMN: massif caractéristique du groupement vinyle (3H) à τ 4.2 et 5.2 ppm, triplet du CH₂O à τ 6.4 ppm, massif centré à τ 8.75 ppm (*i* 1) C—H. (Trouvé: C, 80.0; H, 7.20; Si, 8.4. C₂₃H₂₄OSi calc.: C, 80.2; H, 7.0, Si, 8.14%.)

Cyclisation de l'alcool IX

Elle a lieu lors de la chromatographie du mélange d'alcool sur alumine neutre (lente) ou acide, ou bien à partir de l'alcool IX pur, dans les mêmes conditions (éluant benzène ou chloroforme). Le composé X est obtenu quantitativement, F. 100°; IR: plus de $\nu(\text{O—H})$, ni de $\nu(\text{C=C})$ à 1630 cm⁻¹; RMN: doublet du CH₃ à τ 9 ppm. (Trouvé: C, 80.35; H, 7.26; Si, 8.05. C₂₃H₂₄OSi calc.: C, 80.23; H, 7.0; Si, 8.14%.)

Action sur la N,N-diméthylacétamide

On ajoute 0.03 mole (2.61 g) d'acétamide dans 10 cm³ d'éther anhydre à la quantité stoechiométrique de lithien. Après 30 minutes de réaction, le mélange est hydrolysé et traité de manière habituelle. Il y a cristallisation d'un produit (XI), qui, après recristallisation dans benzène—hexane a les caractéristiques suivantes: F. 103°, Rdt. 60%, IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1660 cm⁻¹; RMN: singulet à τ 8.10 ppm (*i* 3), doublet à τ 7.50 ppm (*i* 2), *J* 8 Hz (CH₂), doublet à τ 4.23

ppm (*i* 1), *J* 16 Hz, (=C—C), deux triplets à τ 3.4 et 3.13 ppm (*i* 1), *J* 8 et 16 Hz, (CH₂CH=). (Trouvé: C, 80.80; H, 6.61; Si, 7.86. C₂₃H₂₂OSi calc.: C, 80.70; H, 6.44; Si, 8.18%.)

Hydrogénation de la cétone XI

XI, 500 mg dans 5 cm³ de benzène avec 20 mg de Pd/C 5/100 sont agités 24 h, sous pression atmosphérique d'hydrogène. La réaction est totale.

La cétone saturée obtenue a les caractéristiques suivantes. Ph₃SiCH₂CH₂-CH₂C(O)CH₃: F. 70°; IR: (C=O) à 1700 cm⁻¹, plus de ν(C=C); RMN: singulet à τ 8 ppm (*i* 3) C(O)CH₃, triplet à τ 7.56 ppm (*i* 2) CH₂C(O), massif d'intensité 4 centré à τ 8.6 ppm. (Trouvé: C, 80.26; H, 7.07; Si, 8.10. C₂₃H₂₄OSi calc.: C, 80.23; H, 7.0; Si, 8.14%.)

Action sur la *N,N*-diméthylbenzamide

La réaction se déroule de la même façon qu'avec la diméthylacétamide. Le produit principal de la réaction cristallise directement. Recristallisation dans benzène-hexane. (Rdt. 50 à 60%.) Ph₃SiCH₂CH=CHC(O)Ph (XII): F. 120°; IR: ν(C=O) à 1655 cm⁻¹, ν(C=C) à 1600 cm⁻¹; RMN: doublet à τ 7.40 ppm (*i* 2), (*J* 8 Hz) CH₂; doublet à τ 3.60 ppm (*i* 1) (*J* 16 Hz) =CHC(O); 2 triplets centrés à τ 3 ppm (*i* 1), (*J* 8 et 16 Hz) CH₂CH. (Trouvé: C, 82.52; H, 5.94; Si, 6.34. C₂₈H₂₄OSi calc.: C, 83.10; H, 5.93; Si, 6.90%.)

Action du (triphénylsilyl) allyllithium sur l'acétone

A 0.02 mole de lithien on ajoute la quantité équivalente d'acétone dans 10 cm³ d'éther. La réaction est hydrolysée après 1 h. Le produit de la réaction cristallise directement après évaporation du solvant. Ph₃SiCH=CHCH₂C(OH)-(CH₃)₂ (XVII): F. 99-100°, Rdt. 75%; IR: ν(O-H) à 3600 cm⁻¹, ν(C=C) à 1610 cm⁻¹; RMN: singulet à τ 8.9 ppm (*i* 6), doublet à τ 7.7 ppm (*i* 2), massif étroit à τ 3.85 ppm correspond aux deux protons oléfiniques. (Trouvé: C, 80.14; H, 7.35; Si, 7.8. C₂₃H₂₄OSi calc.: C, 80.44; H, 7.26; Si, 7.8%.)

Action sur l'acétophénone

La réaction est réalisée comme celle qui précède, à partir de 0.02 mole de lithien. Le mélange réactionnel est complexe, et est chromatographié sur alumine neutre (éluant CHCl₃). On isole un alcool (Rdt. 30%) dont les caractéristiques correspondent à la formule de XVIII, F. 55-57°; IR: ν(O-H) à 3600 cm⁻¹, ν(C=C) à 1605 cm⁻¹; RMN: singulet à τ 8.52 (*i* 3) C(OH)CH₃, doublet à τ 7.33 (*i* 2) CH₂CH, massif à τ 3.95 (*i* 2) deux hydrogènes oléfiniques. (Trouvé: C, 81.40; H, 6.8; Si, 6.64. C₂₉H₂₈OSi calc.: C, 82.50; H, 6.7; Si, 6.66%.)

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur XI et XII en présence de bromure cuivreux

Dans les deux cas, on agite 3 mmoles de XI ou XII avec un léger excès de CH₃MgI dans l'éther anhydre et en présence de CuBr (0.1 g) pendant 2 h.

Après traitement habituel, on isole par cristallisation les produits suivants: (a) Ph₃SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(O)CH₃: Rdt. 50%; IR: ν(C=O) à 1700 cm⁻¹; RMN: doublet à τ 9.2 ppm (3H), singulet à τ 8.2 ppm (3 H), doublet à τ 7.8 ppm (2 H). (Trouvé: C, 80.25; H, 7.37; Si, 7.9. C₂₄H₂₆OSi calc.: C, 80.44; H, 7.26; Si, 7.8%.)

(b) Ph₃SiCH₂CH(CH₃)CH₂C(O)Ph: F. 121-122° (PhH/hexane), Rdt. 70%; IR: ν(C=O) à 1670 cm⁻¹; RMN: doublet à τ 9.10 ppm (3H), doublet à τ 7.40

ppm (2H). (Trouvé: C, 82.92; H, 6.65; Si, 6.50. C₂₉H₂₈OSi calc.: C, 82.85; H, 6.66; Si, 6.60%.)

Action du méthyllithium sur XII

On ajoute lentement 5 cm³ de MeLi (1 M) à 1 mmole de cétone XII dans 20 cm³ d'Et₂O. Après 30 minutes d'agitation, hydrolyse en milieu acide et traitement usuel, l'alcool obtenu (Rdt. 65%) a les caractéristiques suivantes.

Ph₃SiCH₂CH=CHC(OH)MePh: IR $\nu(\text{O-H})$ 3620 cm⁻¹; RMN: deux hydrogènes oléfiniques à τ 4.50 ppm, doublet à τ 7.7 ppm (2H), singulet à τ 8.60 (3H).

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur XI

On agite 3 mmoles de XI dans 20 cm³ d'éther et 5 cm³ de CH₃MgI (1.2 M). On isole, après cristallisation, un alcool dont les caractéristiques sont les suivantes: Ph₃SiCH₂CH=CHC(OH)(CH₃)₂: F. 66°, Rdt. 45%, IR: $\nu(\text{O-H})$ à 3560 cm⁻¹, $\nu(\text{C=C})$ à 1630 cm⁻¹; RMN: singulet à τ 8.9 ppm (6H), doublet à τ 7.80 (2H), les deux H oléfiniques centrés à τ 4.60 ppm. (Trouvé: C, 80.25; H, 7.37; Si, 7.79. C₂₄H₂₆OSi calc.: C, 80.44; H, 7.26; Si, 7.8%.)

Bibliographie

- 1 (a) M.A. Cook, C. Eaborn, A.E. Jukes et D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 529.
(b) D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 373; *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780.
- 2 H. Gilman et H. Hartzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5878.
- 3 R.H. Baney et R.J. Krager, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1657.
- 4 D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 373.
- 5 T.H. Chan, E. Chang et E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1137.
- 6 F.A. Carey et A.S. Court, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 939.
- 7 L.F. Cason et H.G. Brooks, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1278.
- 8 D. Seyferth, T. Wada et G. Raab, *Tetrahedron Lett.*, (1960) 20.
- 9 R. Cornu et B. Meunier, (travaux non publiés).
- 10 G.R. Buell, R. Cornu, C. Guern et L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7424.
- 11 P.F. Hudrlick et D. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1133.
- 12 R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C5.
- 13 J.F. Biellman et J.B. Ducep, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5861; P.M. Atlanti, J.F. Biellmann, S. Dube et J.J. Vicens, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2665.
- 14 P.F. Hudrlick et R. Feasley, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1781; P.F. Hudrlick et D. Peterson, *ibid.*, (1972) 1785.
- 15 H.F. Herbrandson et D.S. Mooney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5809.
- 16 P. Miginiac, *Bull. Soc. Chim.*, (1970) 1077.
- 17 D. Wittenberg, P.B. Talukdar et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3608.
- 18 N.V. Komarov et V.K. Roman, *Russ. Chem. Rev.*, 7 (1970) 39.