

## SILYLATION PAR DES CHLOROSILANES DE POLYÈNES CONJUGUÉS OBTENTION DE DÉRIVÉS MONOSILICIÉS $\gamma$ -ÉTHYLÉNIQUES PAR SCISSION Si–C

J. DUNOQUÈS, B. ARRÉGUY, C. BIRAN, R. CALAS et F. PISCIOTTI

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 18 avril 1973)

### SUMMARY

In the presence of magnesium and in hexamethylphosphoric triamide (HMPT), trimethylchlorosilane reacts with 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene to lead only to one disilylated derivative with 1,4-addition of trimethylsilyl groups.

Silylation of dienes has been especially worked out with butadiene and carried out with isoprene: particularly with dimethyldichlorosilane, the corresponding silacyclopentenes have been synthesized with satisfactory yields.

The disilylated compounds prepared all undergo acid cleavage of one allylic Si–C bond, with allylic rearrangement. These reactions can be explained both by steric and electronic reasons.

### RÉSUMÉ

En présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), le triméthylchlorosilane réagit avec l'allo-ocimène (diméthyl-1,2 octatriène-2,4,6) en conduisant à un seul dérivé de disilylation résultant d'une addition de type-1,4 de deux groupes triméthylsilyles.

Par ailleurs, la silylation des diènes a été précisée dans le cas du butadiène et étudiée avec l'isoprène; le diméthylchlorosilane donne les silacyclopentènes correspondants avec des rendements satisfaisants.

Dans les dérivés disiliciés synthétisés, la scission acide ne s'effectue qu'au niveau d'une seule des liaisons Si–C en position allylique et s'accompagne d'une transposition de la double liaison. Cette réaction de scission peut s'interpréter à la fois par des considérations stériques et électroniques.

---

### INTRODUCTION

Ayant précédemment montré que le système chlorosilane/magnésium/HMPT permettait la silylation en –1,4 de divers diènes conjugués<sup>1</sup>, nous avons appliqué cette méthode à un triène commercial l'allo-ocimène; en effet, nous pouvions nous demander si la silylation interviendrait en –1,4 comme avec les diènes ou bien

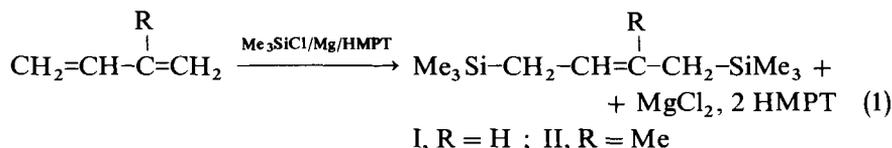
en -1,2 ou -1,6 Parallèlement nous avons étudié le comportement de l'isoprène et repris l'étude du butadiène qui, en particulier avec  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , n'avait pas donné de bons résultats<sup>1</sup>; pour faciliter la compréhension du texte, ces diènes seront traités en premier.

D'autre part, de nombreuses études, effectuées notamment au Laboratoire, ont établi que les liaisons Si-C en position allylique étaient scindées par les acides<sup>2,3,4</sup> et les chlorures d'acides<sup>4</sup>, la scission s'accompagnant souvent d'une transposition de la double liaison; dans une seconde partie, nous étudierons de la même façon la scission par HCl ou  $\text{CH}_3\text{COOH}$  des liaisons Si-C en position allylique dans les composés disiliciés synthétisés.

## RÉACTIONS DE SILYLATION

### Résultats

Avec  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Avec le butadiène et l'isoprène, nous observons essentiellement la disilylation en -1,4 attendue<sup>1</sup>:



I et II existent sous les deux formes *Z* et *E*. Dans le Tableau 1 nous avons reporté les résultats obtenus y compris ceux déjà signalés avec le diméthylbutadiène<sup>1</sup> (III désignant le dérivé de disilylation de ce dernier).

TABLEAU 1

Hydrocarbure de départ	Produit obtenu	Composition du produit d'addition		Rdt. global (%)
		Z (cis) (%)	E (trans) (%)	
Butadiène	I	<sup>a</sup>		60
Isoprène	II	60	40	64
Diméthylbutadiène	III	30	70	66

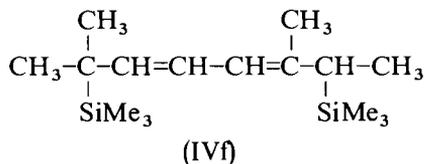
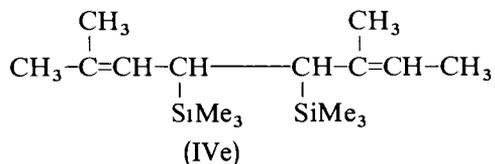
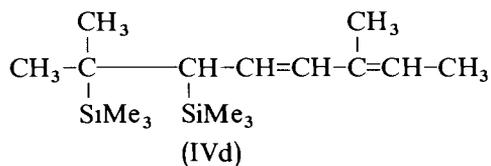
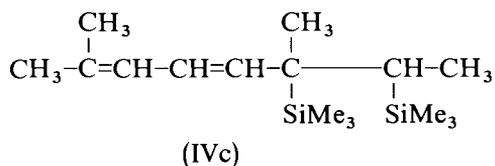
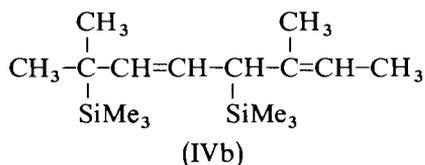
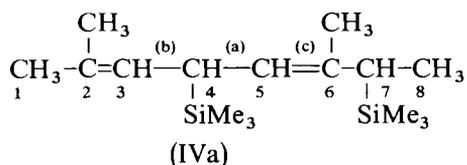
<sup>a</sup> Les deux isomères n'ont pu être séparés par CPV

Il faut rappeler que I, II et III avaient été précédemment préparés par Weyenberg, Toporcer et Nelson<sup>5</sup>: sous forme essentiellement *Z* avec  $\text{Me}_3\text{SiCl/Na/THF}$  et sous forme essentiellement *E* (souillé de *Z*) avec  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ .

Comme Weyenberg *et al.* l'avaient observé<sup>5</sup> nous obtenons aussi, avec le butadiène, de faibles proportions du dérivé de disilylation en -1,2.

Il ne nous a pas été possible de séparer les deux isomères géométriques de I mais la spectrométrie IR<sup>5</sup> permet de supposer, d'après l'intensité moyenne de la bande caractéristique du dérivé *E* à  $960 \text{ cm}^{-1}$ , que les deux isomères sont formés.

Avec l'allo-ocimène, six dérivés de disilylation pouvaient être envisagés:



Nous observons en fait la formation d'un produit IVa constitué de deux isomères dans la proportion 90/10 (rendement global 57%). La spectrographie de masse montre qu'il s'agit bien de deux isomères géométriques (mêmes pics de fragmentation). L'isomère le plus abondant, désigné par IVa(E), a été séparé à l'état pur par chromatographie préparative.

IVa(E) correspond à une addition en -1,4 de deux groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$  au niveau des carbones 4 et 7, comme le montre l'étude RMN du produit (Fig. 1)\*.

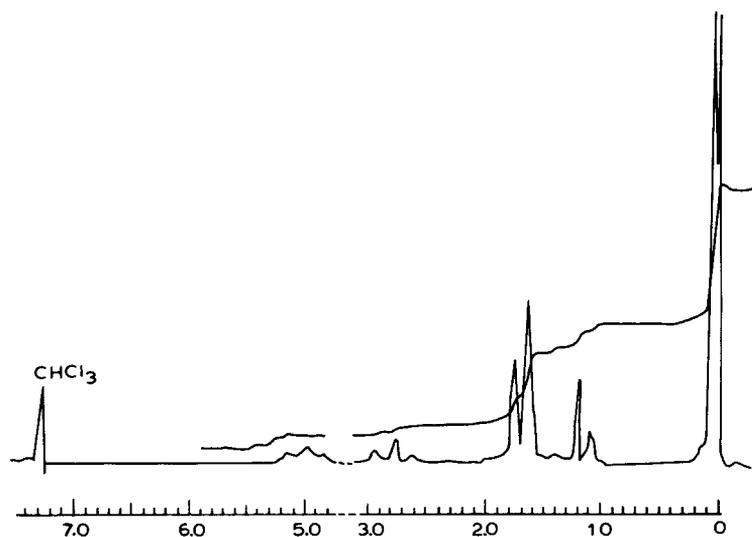


Fig 1 Spectre RMN du composé IVa(E)

\* Tous les spectres RMN ont été effectués en solution dans  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCCl}_3$  placé à 7.27 ppm étant utilisé comme référence interne

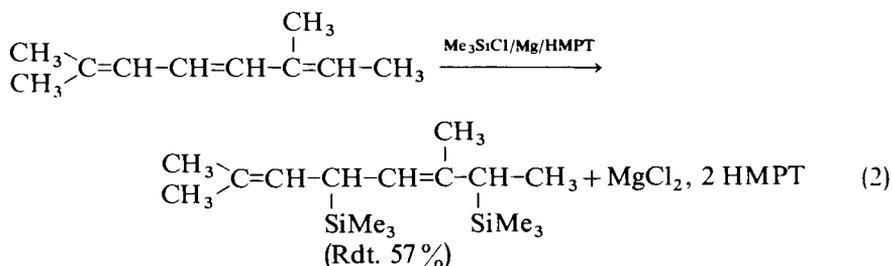
L'intégration du spectre (2 protons éthyléniques pour 2 groupes  $\text{SiMe}_3$ ) permet de rejeter IVb, IVc, IVd et IVf (qui possèdent 3 protons éthyléniques).

En outre IVa(E) présente un signal à allure de triplet centré vers 2.77 ppm attribuable à H(a) couplé avec H(b) et H(c) ( $J$  9 Hz). Ce couplage se retrouve pour H(b) et H(c) qui se présentent sous forme d'un massif à allure de triplet, centré vers 4.98 ppm correspondant à deux doublets avec interférence de deux signaux.

De plus, les protons du groupe méthyle porté par le carbone en 7 apparaissent à champ fort (entre 1 et 1.27 ppm) ce qui est en accord avec IVa et non IVe; le reste du spectre est également en accord avec IVa.

L'ensemble de ces observations permet de rejeter IVe et de retenir IVa.

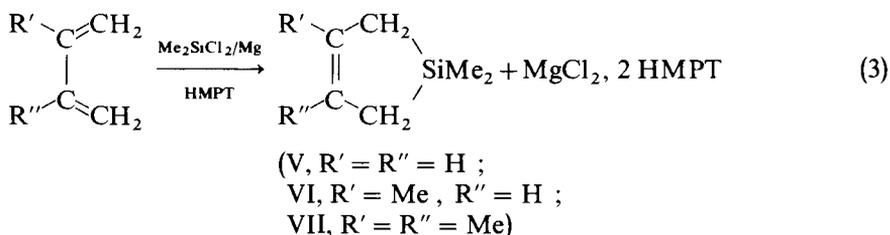
Nous pouvons donc adopter le schéma réactionnel (2).



Le caractère pratiquement univoque de cette réaction de silylation était inattendu.

*Remarque.* Bien que nous ayons mis en évidence les deux isomères, *Z* et *E*, la stéréochimie n'a pu être déterminée.

Avec  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . Comme le diméthylbutadiène<sup>1</sup>, le butadiène et l'isoprène donnent le dérivé silacyclopentémique attendu :



Le Tableau 2 résume les résultats observés. Ce tableau appelle les remarques suivantes : (a) avec le butadiène le rendement a été amené de 20<sup>1</sup> à 60%, (parallèlement

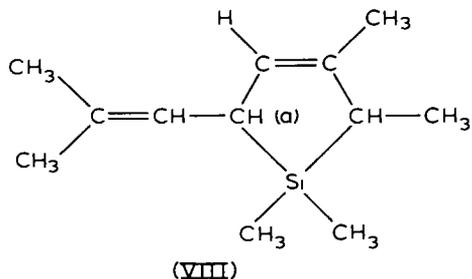
TABEAU 2

Diènes	Composés obtenus	Rdt global (%)
Butadiène	V	60
Isoprène	VI	41
Diméthylbutadiène	VII	40

Cauquy *et al.*<sup>6</sup> ont mis au point la préparation de V–VII selon une autre technique\*). (b) Weyenberg *et al.* avaient obtenu VI avec un rendement de 20% (avec  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Na}/\text{THF}$ ) et V et VII avec des rendements respectifs de 12 et 48% mais en utilisant  $\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{OMe})$  (et non  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ )/ $\text{Na}/\text{THF}$ ).

Notre méthode donne donc de meilleurs résultats pour la synthèse de ces silacyclopentènes.

L'allo-ocimène conduit avec un faible rendement (17%) à un dérivé silacyclopenténique VIII résultant d'une silylation en –1,4 comparable à celle observée avec le triméthylchlorosilane.



En effet, l'éventualité d'une addition sur deux atomes de carbone vicinaux a pu être rejetée: les composés obtenus, de structure silacyclopropanique (décrits seulement dans un cas particulier<sup>7</sup>) évolueraient vers des dimères ou des polymères; or la spectrométrie de masse indique qu'il s'agit d'un composé de formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Si}$ .

La structure de VIII a été confirmée par RMN: l'intégration du spectre RMN montre l'existence de 2 protons éthyléniques entre 4.66 et 5.50 ppm ce qui exclut la silylation en –1,6 (sur les carbones 2 et 8). Vers 2.43 ppm, on note la présence d'un massif correspondant à H(a). L'existence de trois groupes méthyles en  $\alpha$  d'une double liaison entre 1.45 et 1.83 ppm permet de rejeter une addition sur les carbones 2 et 6 et est en accord avec la structure VIII qui, seule, peut donc être retenue.

Il faut signaler que la chromatographie en phase gazeuse permet d'indiquer la présence des deux isomères géométriques pour VIII (dans la proportion 9/1) mais la stéréochimie n'a pas été étudiée.

#### Interprétation des résultats

La discussion portera sur deux points: la silylation des diènes<sup>5</sup> et la silylation univoque, en –1,4, de l'allo-ocimène.

*Silylation des diènes.* Rappelons d'abord qu'avec  $\text{Mg}/\text{HMPT}$ , les proportions d'isomères *Z* et *E* de l'isoprène par exemple sont respectivement de 60 et 40% alors que Weyenberg<sup>5</sup> obtient des réactions quasi-stéréospécifiques avec le lithium (85% de dérivé *E*) et avec le sodium (95% de dérivé *Z*). De plus, nos rendements en produits cycliques sont supérieurs à ceux de cet auteur.

D'une manière générale, pour interpréter nos réactions, nous pouvons supposer

\* La silylation par  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  du butadiène en excès a été effectuée à température ambiante dans le THF en présence de Mg en poudre (Rdt pour V 62%) L'isoprène en excès a été ajouté au mélange  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Mg}/\text{THF}$ , HMPT maintenu sous agitation à 35° jusqu'à disparition du magnésium (Rdt pour VI 64%) Le diméthylbutadiène réagit de façon comparable (Rdt pour VII 55%)<sup>6</sup>

la formation, comme dans nos précédents travaux<sup>8,9</sup>, soit d'un organomagnésien silicié, soit d'un ion radical. L'évolution ultérieure de l'une ou l'autre de ces entités permet de rendre compte indifféremment de l'ensemble de nos résultats; cependant, pour des raisons déjà exposées<sup>9</sup>, nous retiendrons plutôt l'hypothèse de l'ion-radical.

Le magnésium céderait un électron à la molécule de diène pour former un ion-radical stabilisé par conjugaison.

Weyenberg *et al.*<sup>5</sup> admettent également la formation, avec les métaux alcalins, d'un ion radical stabilisé par conjugaison, associé au cation alcalin sous forme de paire d'ions de configuration *Z* assurant une meilleure neutralisation des charges.

Selon le métal, cet ion-radical subit l'une ou l'autre des évolutions suivantes.

(a) Dans le cas du sodium, il conduirait à un radical silicié puis à un anion et enfin au dérivé disilicié conservant la même configuration.

(b) Avec le lithium, l'ion radical dans le THF donnerait un dianion<sup>9a</sup>; en effet, bien que le lithium ait un potentiel d'ionisation supérieur à celui du sodium, il cède plus facilement son électron en raison de la grande énergie de solvation du cation  $\text{Li}^+$ . La répulsion électrostatique imposerait à ce dianion une configuration *E* qui serait celle du composé final. On comprend ainsi pourquoi Weyenberg *et al.*<sup>5</sup> ne peuvent obtenir, avec ce métal, de silacyclopentènes pour lesquels une configuration *Z* des intermédiaires réactionnels est obligatoire; avec le sodium, qui pourtant ne donne pas de dianions, ces auteurs expliquent les mauvais rendements par la formation de polymères.

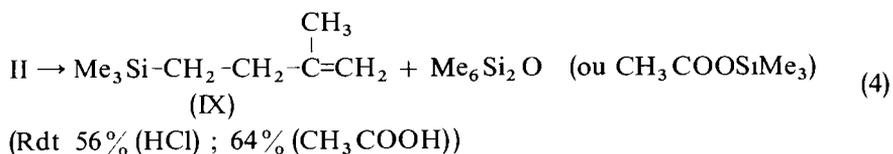
(c) Le magnésium ne donnant pas de dianions<sup>11</sup> et les ions étant essentiellement sous forme de paires d'ions dans l'HMPT à 70–80°<sup>10</sup> (diminution de la constante diélectrique avec la température), la configuration *Z* serait favorisée ainsi que nous l'observons lors de la synthèse de II ou des silacyclopentènes. Cependant lorsque l'encombrement stérique augmente la forme *E* devient prépondérante (cas du diméthylbutadiène).

*Silylation univoque en 1–4 de l'allo-ocimène.* Les carbanions secondaires étant plus stables que les tertiaires, la disilylation portera sur les carbones 4 et 7 susceptibles de conduire tous deux à des carbanions secondaires. Ces positions sont en outre stériquement les plus dégagées.

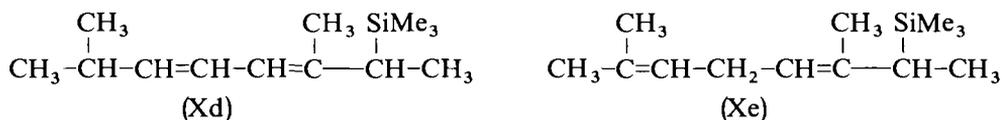
#### SCISSON DES LIAISONS Si-C ALLYLIQUES EN MILIEU ACIDE

Nous avons précédemment montré qu'une des liaisons Si-C du dérivé III était scindée, au reflux de l'acide acétique, avec transposition de la double liaison<sup>4</sup>, la réaction pouvant s'appliquer à I. Nous étudierons ici le comportement de dérivés triméthylsiliciés de l'isoprène et de l'allo-ocimène pour savoir quelle liaison Si-C subit la coupure ou bien si l'on obtient un mélange des deux produits.

*Traitement de II.* Traité par HCl concentré à température ambiante dans l'acétone, ou par  $\text{CH}_3\text{COOH}$  au reflux, II conduit à IX selon le schéma (4).







L'étude RMN a permis de retenir Xa parce que, en effet, nous n'observons pas de massif à allure de triplet dans la région des éthyléniques (*cf.* spectre IVa), ce qui permet d'exclure la formule Xb. D'autre part, l'intégration du spectre indique la présence de deux protons éthyléniques pour un groupe SiMe<sub>3</sub>, ce qui élimine les formules Xc et Xd.

On peut aussi rejeter Xe, parce que vers 1.1 ppm, nous n'observons pas le massif complexe qui correspondrait au groupe méthyle porté par le carbone en 7 et au proton lié au groupe SiMe<sub>3</sub> dans le dérivé Xe comme nous l'observons dans le spectre IVa. D'autre part, si nous avions Xe, les protons aliphatiques portés par le carbone en 4, placé entre deux doubles liaisons éthyléniques, devraient donner un signal à champ nettement supérieur à 2 ppm, ce que l'on n'observe pas. Au contraire, dans le spectre du dérivé Xa, le signal complexe observé vers 1.98 ppm correspond aux protons portés par le carbone en 5 (on retrouve dans ce cas le même type de protons que dans IX), et au proton H(a) porté par le carbone en 4 et situé à proximité d'une double liaison (*cf.* spectre du composé IVa où le proton H(a) est placé entre deux doubles liaisons éthyléniques).

Les groupes méthyles portés par les doubles liaisons donnent ici comme dans les autres cas un massif entre 1.36 ppm et 1.83 ppm.

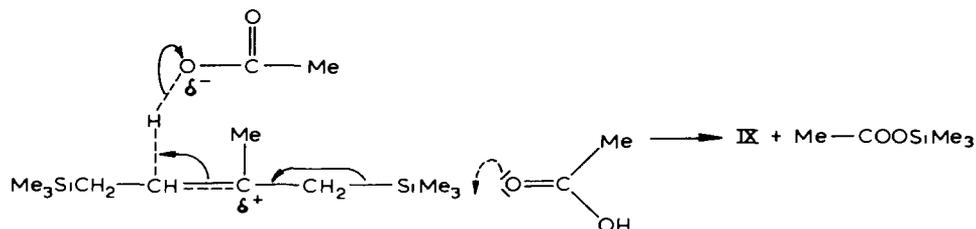
Enfin les protons des groupes SiMe<sub>3</sub> résonnent sous forme de deux singulets à -0.03 et -0.01 ppm traduisant l'existence des deux isomères Z et E de Xa.

La scission a donc lieu avec transposition; en outre, ce n'est pas la liaison Si-C en position allylique par rapport à deux doubles liaisons qui a été rompue et X peut donc être identifié à Xa sous les deux formes Z et E.

### Interprétation des résultats

*Scission par l'acide acétique.* Divers travaux effectués par Kuivila *et al.*<sup>12</sup> ont montré que la scission acide  $\text{>Sn}^{\ddagger}\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  était beaucoup plus rapide que la coupure  $\text{>Sn}^{\ddagger}\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$ , ce qui explique la scission pratiquement univoque avec le dérivé de l'isoprène.

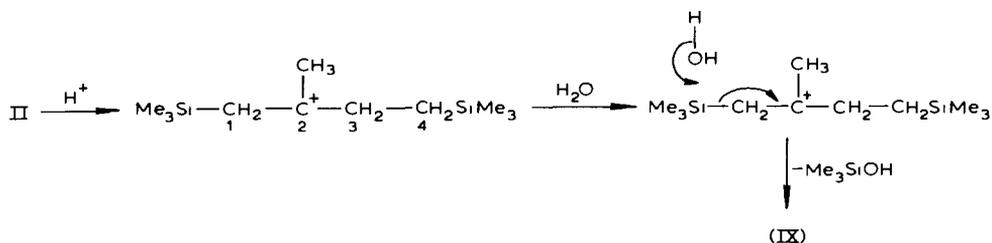
On peut ici proposer un mécanisme concerté qui ne peut être totalement dissocié du mécanisme par protonation envisagé plus loin :



L'atome d'oxygène du groupe carbonyle de l'acide acétique assurerait une assistance nucléophile à la réaction de scission comme le méthanol dans les réactions de scission Si-C de l'allylsilane par le brome étudiées par Corriu *et al.*<sup>13</sup>.

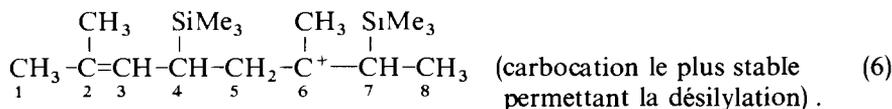
Avec l'allo-ocimène, le même raisonnement sera appliqué; les effets stériques et électroniques au niveau du carbone en 2 expliquent les difficultés rencontrées pour scinder la deuxième liaison Si-C allylique existant dans le composé Xa.

*Scission par l'acide chlorhydrique.* La même interprétation pourrait être appliquée à la scission par HCl, mais comme nous opérons en présence d'eau avec HCl concentré nous lui avons préféré un mécanisme par protonation conduisant à un carbocation (la désilylation pouvant être assistée par une autre molécule d'HCl ou une molécule d'eau ou par addition d'une mole d'HCl suivie d'une élimination de Me<sub>3</sub>SiCl) Ainsi, avec II, comme montré dans la réaction (6)



La protonation du carbone en 3 stériquement plus dégagé est favorisée par l'effet donneur du groupe méthyle et conduit au carbocation tertiaire le plus stable.

Avec l'allo-ocimène un processus semblable peut être proposé passant par la formation de.



A partir de Xa, la deuxième désilylation est aussi très difficile pour des raisons stériques et électroniques, le carbocation secondaire au niveau du carbone 3 étant peu stable.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareillage utilisé est constitué d'un ballon de Grignard muni d'un joint à mercure, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant relié à une colonne à chlorure de calcium. Dans le cas du butadiène et de l'isoprène, la condensation au niveau du réfrigérant est assurée par une circulation de méthanol à -30°. Un compte-bulles placé à la sortie de l'appareil permet de contrôler l'addition, de façon à éviter la perte de butadiène ou d'isoprène. Une ampoule à équilibrage de pression est utilisée pour éviter les pertes de butadiène.

### Préparation de I

À une suspension de 12.2 g (0.5 at.-g) de Mg en poudre dans 250 ml d'HMPT et 132 g (1.2 M) de Me<sub>3</sub>SiCl en présence de quantités catalytiques (0.2 g) de résinate de cuivre, l'ensemble étant porté à 70°, nous ajoutons, goutte à goutte, une solution

constituée de 41 g (0.75 M) de butadiène préalablement refroidi à  $-80^{\circ}$ , ajouté à 100 ml d'HMPT refroidi à  $-5^{\circ}$  à  $-10^{\circ}$ . L'addition est parfois exothermique et doit donc être effectuée avec précaution. La coulée terminée (durée 2 h), le milieu est maintenu à  $70^{\circ}$  une heure au-delà de la disparition du magnésium. Après hydrolyse, extraction, lavage et séchage, nous recueillons par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante type Cadiot, environ 75 g (Rdt. 75 %) de dérivé de disilylation du butadiène; cette fraction contient 60 g (Rdt. 60 %) de I issu de la disilylation en  $-1,4$  et 15 g (Rdt. 12 %) de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  issu de la disilylation en  $-1,2$ , la séparation s'effectuant par CPV (colonnes de silicones SE 30 à 25 % sur célite).

Les spectres RMN et IR (bande d'absorption à  $960\text{ cm}^{-1}$  pour le dérivé *E*) ont été décrits pour les deux isomères par Weyenberg *et al.*<sup>5</sup>. Nos produits ont été identifiés par comparaison avec ceux de ces auteurs.

### Préparation de II

Nous chauffons en autoclave et à une température de  $80-90^{\circ}$  un mélange de 18 g (0.75 at.-g) de magnésium en poudre, 490 g d'HMPT, 68 g (1 mole) d'isoprène et 217 g (2 moles) de triméthylchlorosilane.

Après 24 h de chauffage, le magnésium a complètement disparu. Après refroidissement, le produit est hydrolysé et extrait à l'éther; la phase éthérée lavée jusqu'à neutralité est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Par distillation nous recueillons 103 g ( $\text{Eb}_{40}$   $110^{\circ}$ ) (Rdt. 64%\*) constitué du mélange des deux isomères II(*E*) et II(*Z*) en proportions respectives de 40 et 60 % qui ont été séparés en chromatographie préparative (à l'aide d'un Carlo-Erba muni de colonnes Carbowax 20 M à 25 % sur chromosorb P). II(*E*)  $n_D^{20} = 1.4496$ , II(*Z*)  $n_D^{20} = 1.4516$ . Microanalyse: Trouvé: C, 61.46; H, 12.09; Si, 25.87.  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  calc.: C, 61.68; H, 12.15; Si, 26.16 %.

Outre les bandes d'absorption caractéristiques du groupe  $\text{SiMe}_3$ , on observe une bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1647\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR de II(*Z*). Dans le spectre de II(*E*) la bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$  n'apparaît pas mais on peut l'observer en spectrométrie Raman ( $1651\text{ cm}^{-1}$ ).

Les spectres à RMN de II(*E*) et II(*Z*) sont décrits par Weyenberg *et al.*<sup>5</sup>.

### Préparation de IVa

Nous chauffons avec agitation durant 7 h, au reflux du milieu réactionnel, un mélange de 4.8 g (0.2 at.-g) de magnésium en poudre, 27.2 g (0.2 mole) d'allo-ocimène, 55 g (0.5 mole) de triméthylchlorosilane et 160 g d'HMPT. Le magnésium a alors totalement disparu. Après refroidissement, hydrolyse acide dans l'eau glacée et traitement ultérieur comme pour II, nous recueillons par distillation 35.5 g (Rdt. 57 %) de IVa, ( $\text{Eb}_{28}$   $125-130^{\circ}$ ), constitué d'un mélange de 94 % IVa(*E*) et 6 % IVa(*Z*).

IVa(*E*) a pu être isolé pur par chromatographie préparative (appareil Carlo-Erba; colonnes 2 m SE 30 à 25%, température  $210^{\circ}$ ). IVa(*Z*) n'a pu être obtenu pur car il se forme en très faible quantité et reste toujours souillé de IVa(*E*). IVa(*E*)  $n_D^{20} = 1.4737$ . Microanalyse: Trouvé: C, 68.47; H, 11.97; Si, 19.86.  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Si}_2$  calc.: C, 68.08; H, 12.05; Si, 19.86 %.

Le spectre RMN de IVa(*E*) est donné dans la Fig. 1.  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (Raman)  $1644\text{ cm}^{-1}$  et  $1667\text{ cm}^{-1}$ .

\* En opérant comme pour I, le rendement en II est de 33 %.

### Préparation de V

À une suspension, portée à 60°, de 12.2 g (0.5 at.-g) de magnésium dans 65 g (0.5 M) de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et 300 ml d'HMPT en présence de 0.2 g de résinate de cuivre nous introduisons, goutte à goutte, avec agitation, 40 g (0.74 M) de butadiène préalablement refroidi à  $-80^\circ$  et mélangé à 100 ml d'HMPT refroidi vers  $-5$  à  $-10^\circ$ . Le débit est réglé de façon à éviter tout dégagement au niveau du compte-bulles: une réaction fortement exothermique se produit généralement et il est nécessaire de refroidir pour maintenir la température vers  $50-60^\circ$ . Le milieu réactionnel noircit puis se colore en gris. L'addition est terminée au bout de deux heures mais une température de  $60-65^\circ$  est maintenue (toujours avec agitation) 2 à 3 h supplémentaires afin de parfaire la réaction.

Par distillation sous pression atmosphérique puis sous vide, nous récupérons ( $\text{Eb}_{15} < 100^\circ$ ) les produits légers. L'ensemble du distillat mis en solution dans 150 ml d'éther est hydrolysé par de l'eau glacée légèrement chlorhydrique, lavé à l'eau glacée jusqu'à neutralité et séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante type Cadiot, nous recueillons 34 g (Rdt. 60%) de V ( $\text{Eb}_{760} 99^\circ$ ).

Les caractéristiques physico-chimiques de V ont été données par Weyenberg *et al.*<sup>5</sup>.

### Préparation de VI

Dans un appareillage classique, un mélange de 34 g (0.5 M) d'isoprène stabilisé (produit Schuchardt) et de 65 g (0.5 M) de diméthylchlorosilane est ajouté, goutte à goutte, en 3 h, avec agitation à 12.2 g (0.5 at.-g) de magnésium en poudre en suspension dans 350 g d'HMPT à une température de  $70-80^\circ$ . Cette température est maintenue 42 h supplémentaires (toujours sous agitation) afin de parfaire la réaction. Après hydrolyse en solution étherée par de l'eau glacée acidifiée par HCl, de façon à opérer à  $\text{pH} = 1$ , lavage à l'eau glacée jusqu'à neutralité, séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nous isolons par distillation 25.5 g (Rdt. 40%) de VI ( $\text{Eb}_{760} 128^\circ$ ). VI  $n_D^{20} = 1.4496$ . Microanalyse: Trouvé: C, 66.41; H, 11.04; Si, 21.45.  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Si}$  calc.: C, 66.66; H, 11.11; Si, 22.22%.

En IR outre les bandes d'absorption caractéristiques du groupe  $\text{SiMe}_3$ , on observe une bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Les caractéristiques RMN de VI ont été données par Weyenberg *et al.*<sup>5</sup>.

### Préparation de VIII

Les conditions opératoires sont identiques à celles observées pour la préparation de VI. Nous obtenons VIII ( $\text{Eb}_{33} 110^\circ$ ) avec un rendement de 17%.

VIII a été isolé pur par chromatographie préparative (appareil Carlo-Erba, colonnes silicones SE 30 à 25%, température  $180^\circ$ ). VIII  $n_D^{20} = 1.4787$

### Préparation de IX

Traitement par  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en excès au reflux. Dans un ballon muni d'un réfrigérant relié à une colonne de chlorure de calcium, nous traitons au reflux, durant 12 h, 6 g (0.028 M) de II par 20 ml d'acide acétique glacial; après refroidissement le produit est hydrolysé, extrait à l'éther et la phase étherée, neutralisée par  $\text{NaHCO}_3$ , est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Par distillation, nous obtenons 2.6 g (Rdt. 64%) de IX ( $\text{Eb}_{760} 134^\circ$ ),  $n_D^{20} = 1.4235$ . Microanalyse: Trouvé: C, 67.50; H, 12.70; Si, 19.70.

$C_8H_{18}Si$  calc. : C, 67.60; H, 12.70; Si, 19.71 %.

Le spectre RMN de IX est décrit en page 125.

*Traitement par HCl concentré/acétone.* Nous traitons durant 2 h, 5.5 g (0.025 M) de II par 10 cm<sup>3</sup> d'HCl concentré en ajoutant de l'acétone jusqu'à obtention d'une solution homogène. Après hydrolyse, extraction à l'éther, neutralisation de la phase étherée et séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nous obtenons par distillation 2.2 g (Rdt. 56 %) de IX.

#### Préparation de Xa

Xa a été préparé à partir de IVa dans les mêmes conditions que IX à partir de II avec des rendements respectifs de 60 % (CH<sub>3</sub>COOH) et 32 % (HCl). Xa : (Eb<sub>2,5</sub> 100–110°), N<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4607. Microanalyse: Trouvé: C, 74.35; H, 12.32; Si, 13.09.  $C_{13}H_{25}Si$  calc. : C, 74.28; H, 12.38; Si, 13.33 %.

Le spectre RMN de Xa est décrit en page 125 et 126 et dans la Fig. 2.

#### CONCLUSION

De cette étude, il faut dégager les points suivants :

(1) la silylation de l'allo-ocimène est univoque, ce qui a priori était difficilement prévisible, et s'effectue en -1,4 sur les carbones en 2 et 5.

(2) le système Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/Mg/HMPT permet la synthèse dans de bonnes conditions, des sila-4 cyclopentènes-1 à partir du butadiène et de l'isoprène.

(3) la scission acide de la liaison Si-C en position allylique dans le cas de l'isoprène et de l'allo-ocimène est également univoque.

Avec l'allo-ocimène, la rupture ne s'effectue pas au niveau de la liaison Si-C en position allylique par rapport à deux doubles liaisons, ce qui pouvait paraître surprenant a priori.

Le couplage de deux réactions: silylation en -1,4 puis scission d'une liaison Si-C en position allylique, constitue une méthode pratique de préparation des dérivés siliciés  $\gamma$ -éthyléniques dont nous poursuivons l'étude.

#### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur G. Bourgeois (Laboratoire de Chimie Appliquée, Institut du Pin, Université de Bordeaux (I) qui a effectué les spectres de masse et Monsieur M. Pétraud (même laboratoire) pour la contribution efficace qu'il a apportée à l'étude RMN de nos produits.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J Dunoguès, R Calas, J Dédier et F. Pisciotto, *J Organometal Chem*, 25 (1970) 51
- 2 É Fraimnet et R Calas, *C R Acad Sci, Sér C*, 240 (1955) 203.
- 3 A G Mac Diarmid, *The bond to carbon, Vol. I, Part I*, Marcel Dekker Inc, New York, 1968, 395
- 4 R Calas et J Dunoguès, *J Organometal Chem*, 27 (1971) C21.
- 5 D R Weyenberg, L H Toporcer et L E Nelson, *J Org Chem*, 33 (1968) 1975
- 6 G Cauquy, G Manuel et P Mazerolles, communication privée
- 7 R L Lambert et D Seyferth, *J Amer Chem Soc*, 94 (1972) 9246
- 8 R Calas, *Novel applications of magnesium in organosilicon Chemistry*, 3rd Intern Symp Organosilicon Chem, Madison (Wisc) août 1972; J Dunoguès, Journées de Chimie Organique d'Orsay (sept 1972), bimensuel du *Bull Soc Chim Fr.*, (1972) 13b, 19
- 9 J Dunoguès, R Calas, M Bolourtchian, C Biran et N. Duffaut, *J Organometal. Chem*, 57 (1973) 55
- 9a T E Hogen-Esch et J Smid, *J Amer Chem Soc*, 88 (1966) 307
- 10 B Tchoubar, *Bull Soc. Chim Fr.*, (1964) 2069, M. Szwarc, *Carbanions, Living-Polymers and Electron-Transfer Processes*, Interscience Publishers, New York, 1968, 213, F J Chauduri, A. S Serhegyi, J Jagur-Grodzinski et M Szwarc, *J Amer Chem. Soc*, 91 (1969) 1892
- 11 C Pillot. *Thèse Lyon*, 1973
- 12 H G Kuivila et J A Verdone, *Tetrahedron Lett*, (1964) 119
- 13 F Carré, R Corriu et B Henner, *J Organometal. Chem*, 22 (1970) 589.