

## PRÉPARATION ET UTILISATION DE LITHIENS DE MONO- ET DISILANES ALLÉNIQUES FONCTIONNELS

RICHARD MANTIONE ET YVES LEROUX

Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences, Université de Paris VI, Équipe de Recherche associée au CNRS, 1 rue Victor Cousin, Paris 5e (France)

(Reçu le 15 mars 1971)

### SUMMARY

Silylated propargylic ethers treated with butyllithium at  $-40^{\circ}$ , constitute an important source of functional silylated allenes. A second metallation when it is possible, allows the synthesis of a great number of functional mono or polysilylated allenes. Reactions described present a great interest for the preparative point of view both by the variety of products and the speed and easiness of the synthesis.

### RÉSUMÉ

Les éthers propargyliques silylés traités par le butyllithium à  $-40^{\circ}$ , constituent d'importantes sources d'alléniques silylés fonctionnels. Une seconde métallation, lorsqu'elle est possible permet l'accès à un large éventail d'alléniques fonctionnels mono ou polysilylés. Les réactions décrites présentent un grand intérêt préparatif tant par la variété des produits obtenus que par la rapidité et la facilité de la synthèse.

### INTRODUCTION

La chimie des composés alléniques silylés a connu un grand développement au cours des dernières années.

Ainsi, West *et al.*<sup>1</sup> ont réussi à polymétaller le butyne par le butyllithium. La condensation de triméthylchlorosilane leur a permis d'isoler le 1,3,3, tris(triméthylsilyl)propyne et le tétrakis(triméthylsilyl)allène.

Gilman et Aoki<sup>2</sup> ont obtenu le tétrakis(triphénylsilyl)allène par une méthode analogue à partir du triphénylsilyl propyne. L'équipe de Gilman a également préparé divers allènes persilylés en traitant des composés benzéniques<sup>3-5</sup> ou des polyènes linéaires<sup>6-9</sup> perhalogénés par le lithium ou le magnésium en présence de chlorosilanes. Muller<sup>10</sup> a synthétisé le tétrakis(trichlorosilyl)allène de deux façons: par action du tétrachlorure de carbone avec un alliage de cuivre et de silicium et également par élimination de chlore à partir du bis(trichlorométhylsilyl)dichlorométhane par le cuivre. Cet allène, traité par 12 équivalents de méthyllithium est transformé en tétrakis(triméthylsilyl)allène<sup>11</sup>.

Kobrich et Wagner<sup>12</sup> ont obtenu des alléniques disilylés en traitant un allénique *gem*-dihalogéné par le butyllithium puis en condensant le triméthylchlorosilane.

Des ènes-allènes sont préparés par Klein et Brenner à partir d'énynes conjuguées<sup>13</sup>. Tout récemment, Jaffé<sup>14</sup> obtient le tétrasilyl allène en métallant l'allène par le butyllithium en excès puis en ajoutant le triméthylchlorosilane.

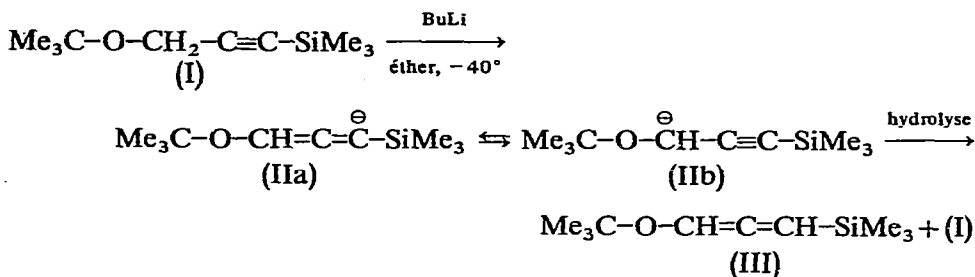
Il ressort de ces différentes études que, s'il est relativement aisé d'obtenir des alléniques persilylés, la préparation sélective, avec des rendements appréciables, d'alléniques silylés fonctionnels est pratiquement inconnue.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

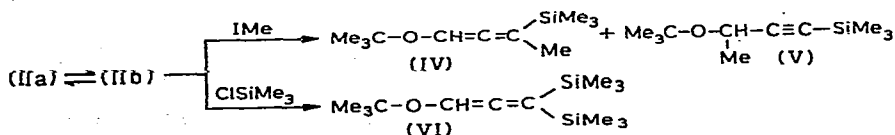
Au cours de nos dernières études sur les carbanions alléniques<sup>15-17</sup> nous avons obtenu des silanes alléniques ou cumuléniques<sup>18</sup> en condensant le triméthylchlorosilane. Il nous a semblé intéressant de montrer que les silanes acétyléniques permettent aussi l'accès à une grande variété de silanes alléniques polyfonctionnels.

### Lithiens d'éthers alléniques silylés en $\alpha$ du groupe silyle

Notre première investigation a porté sur le tert-butoxy-3 triméthylsilyl-1 propyne (I) que nous avons traité par un équivalent de butyllithium préalablement dosé<sup>19</sup> (normalité de l'ordre de 1,2) en solution dans l'éther. Le carbanion est stable lorsque la température est inférieure à 0°. Mais, selon l'antagoniste, il réagit préférentiellement sous la forme allénique (IIa) ou acétylénique (IIb).



Après condensation, on obtient un mélange de composés alléniques et acétyléniques dans des proportions variables. Ainsi, l'action d'un carbonyle conduit principalement à l'alcool acétylénique. De même l'hydrolyse fournit un mélange d'éther allénique (III) et d'acétylénique de départ dans le rapport 40/60. Par contre, l'addition d'iode de méthyle ou de triméthylchlorosilane conduit presque exclusivement au tert-butoxy-1 triméthylsilyl-3 méthyl-3 allène (IV) ou au tert-butoxy-1 bis(triméthylsilyl)-3,3 allène (VI). Toutefois, en tête de distillation de (IV) on isole un peu d'acétylénique substitué (V) identifié par RMN à un échantillon authentique.



Les alléniques (IV) et (VI) sont isolés purs avec des rendements supérieurs à

60%. La réaction est rapide et aisément reproductible. Elle est applicable à la préparation de grosses quantités de produit.

### Préparation de lithiens alléniques en $\alpha$ de l'éther

Les composés (IV) et (VI) possèdent un hydrogène allénique en  $\alpha$  de l'éther doué d'une grande réactivité<sup>10,17,20</sup>. Ils peuvent à nouveau être métallés par le butyllithium dans les mêmes conditions. Les carbanions formés (VII) R = triméthylsilyle et (VIII) R = méthyle sont encore plus stables que le précédent. Ils peuvent être utilisés à une température comprise entre 0° et 10°.



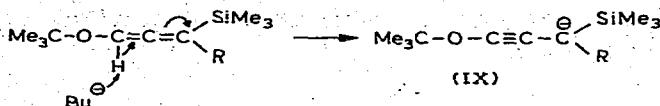
Dans ce cas, le retour à une structure du type éther propargylique est exclu en raison de la présence de deux substituants terminaux. On pourrait cependant envisager un réarrangement conduisant à un carbanion sp<sup>3</sup> d'éther acétylénique (IX).

TABLEAU 1

CONSTANTES PHYSIQUES DES ALLÉNIQUES: Me<sub>3</sub>C-O-C(R<sub>1</sub>)=C=C(R<sub>2</sub>)-SiMe<sub>3</sub>

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Éb.(°C/mm)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (t °C)	Rdt. (%)	Analyses élémentaires, trouvé (calc.)(%)	
					C	H
H <sup>a</sup>	Me <sup>a</sup>	40/0.6	1.4640 <sup>23</sup>	75	65.60 (66.66)	10.96 (11.11)
Me	Me	30/0.4	1.4521 <sup>21</sup>	75	67.47 (67.92)	11.20 (11.32)
SiMe <sub>3</sub>	Me	42/0.3	1.4535 <sup>23</sup>	75	62.10 (62.22)	10.95 (11.11)
H	SiMe <sub>3</sub>	50/0.3	1.4660 <sup>23</sup>	60	60.97 (60.94)	10.81 (10.94)
Me	SiMe <sub>3</sub>	57/0.5	1.4617 <sup>23</sup>	85	61.85 (62.22)	10.95 (11.11)
SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	64/0.2	1.4672 <sup>23</sup>	77	58.70 (58.53)	10.97 (10.97)
Et <sub>2</sub> COH <sup>b</sup>	SiMe <sub>3</sub> <sup>b</sup>	102 /1.7	1.4777 <sup>23</sup>	72	64.68 (63.15)	11.25 (11.11)
Me <sub>2</sub> CH-CHOH <sup>c</sup>	SiMe <sub>3</sub> <sup>c</sup>	87/0.3 <sup>d</sup>		70	62.52 (62.20)	8.40 (8.70)
Me <sub>2</sub> C-OH <sup>b</sup>	SiMe <sub>3</sub> <sup>b</sup>	79/0.3	1.4700 <sup>22</sup>	70	61.24 (61.14)	10.89 (10.82)
CH <sub>2</sub> OMe	SiMe <sub>3</sub>	72/0.4	1.4665 <sup>23</sup>	70	60.20 (60.05)	10.32 (10.75)

<sup>a</sup> La microanalyse est faible en carbone. Toutefois, le produit apparaît pur en RMN (1 seul pic pour les groupes intenses et fins du tertio-butyle et du triméthylsilyle). <sup>b</sup> Ces alcools distillent dans un intervalle de 2-5°. Nous ne signalons que la valeur moyenne. <sup>c</sup> Recristallisé dans méthanol-eau. <sup>d</sup> F. 65°.



Cette hypothèse ne peut être retenue car l'analyse des spectres infrarouges révèle la présence d'une bande allénique intense dans les produits de condensation et l'absence de liaison acétylénique. Les spectres de RMN confirment la présence unique

TABLEAU 2

PARAMÈTRES RMN ET IR DE  $\text{Me}_3\text{C-O-(X)C=C=C(SiMe}_3)_2$ 

X	RMN $\delta$ (ppm)				IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$
	$\delta(\text{Me}_3\text{CO})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$	$\delta(\text{X})$		
H	1.22	0.13	$\delta(\text{H})$	6.18	1920
Me	1.25	0.13	$\delta(\text{Me})$	1.76	1918
$\text{SiMe}_3$	1.26	0.13	$\delta(\text{SiMe}_3)$	0.03	1880
$\text{CH}_2\text{OMe}$	1.27	0.14	$\delta(\text{CH}_2)$	3.79	1915
			$\delta(\text{Me})$	3.27	
$\text{Me}_2\text{C-OH}$	1.29	0.16	$\delta(\text{Me})$	1.29	
$\text{Et}_2\text{C-OH}$	1.31	0.17	$\delta(\text{CH}_2)$	1.53	1910
			$\delta(\text{Me})$	0.87	3460-80 (f)
	1.28	0.16	$\delta(\text{cyclohexyl})$	1.49	1915
					3900-40 (l)
					3580 (f)
$\text{Me}_2\text{CH-CHOH}$	1.28	0.16	$\delta(\text{Me})$ vers	0.94	1915
					3260-80 (l)

<sup>a</sup> f = fine; l = large.

TABLEAU 3

PARAMÈTRES RMN ET IR DES ALLÉNIQUES

Alléniques	RMN $\delta$ (ppm); $J$ (Hz)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Me}_3\text{C-O-C=C=C-SiMe}_3$ $\begin{array}{cc}   &   \\ \text{H}^2 & \text{H}^1 \end{array}$	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.16; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.26; $\delta(\text{H}^1)$ 5.60; $\delta(\text{H}^2)$ 6.29; $J_{1,2}$ 6.44	1940
$\text{Me}_3\text{C-O-C=C=C-SiMe}_3^a$ $\begin{array}{cc}   &   \\ \text{Me}^b & \text{Me}^a \end{array}$	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.08; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.13; $\delta(\text{Me}^a) = \delta(\text{Me}^b)$ 1.73	1938
$\text{Me}_3\text{C-O-C=C=C-SiMe}_3^a$ $\begin{array}{cc}   &   \\ \text{SiMe}_3^b & \text{Me} \end{array}$	$\delta(\text{Me}_3^b\text{Si})$ 0.09; $\delta(\text{Me}_3^b\text{Si})$ 0.03; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.82; $\delta(\text{Me})$ 2.31	1938
$\text{Me}_3\text{C-O-C=C=C-SiMe}_3$ $\begin{array}{cc}   &   \\ \text{H} & \text{Me} \end{array}$	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.09; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.25; $\delta(\text{Me})$ 1.77; $\delta(\text{H})$ 6.18 $J(\text{Me-H})$ 2.15	1932
$\text{Me}_3\text{C-O-C=C=C-SiMe}_3$ $\begin{array}{cc}   &   \\ \text{H} & \text{Me}_2\text{C-OH} \end{array}$	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.16; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.27; $\delta(\text{Me})$ 1.33; $\delta(\text{H})$ 6.37	1930

<sup>a</sup> Lorsque le produit est en solution dans  $\text{CCl}_4$ , les 2 méthyles sont confondus. A l'état pur, la différence de déplacement chimique est de 0.02.

TABLEAU 4

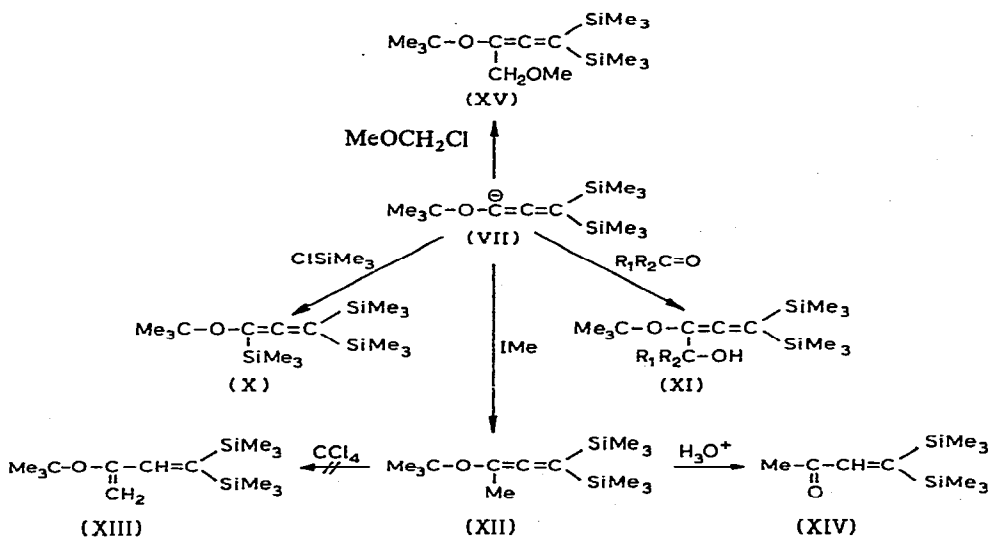
CONSTANTES PHYSIQUES DES COMPOSÉS NON ALLÉNIQUES

Produits	Éb. (°C/mm)	$n_D^{20}$ (t°C)	Rdt. (%)	Analyses élémentaires, trouvé (calc.) (%)	
				C	H
$\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\underset{\text{Me}}{\text{C}}-\text{SiMe}_3^a$	52-54/0.3	1.4577 <sup>24</sup>	30	67.69 (67.92)	11.18 (11.32)
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{C}-\text{SiMe}_3 \\ \text{OCMe}_3 \end{array}$	92-94/12	1.4595 <sup>23</sup>	90	69.21 (69.64)	10.65 (10.71)
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	94/14	1.4640 <sup>23</sup>		53.82 (54.0)	10.01 (10.00)
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{Me} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$	100/25	1.4665 <sup>23</sup>	90	56.17 (56.07)	10.34 (10.28)

<sup>a</sup> Ce diène provient de l'éther propargylique substitué.

d'un composé allénique. Ainsi, la structure du carbanion est vraisemblablement allénique mais nous n'en avons pas de preuve formelle car l'analyse des produits formés n'est pas une indication absolue de la structure du dérivé métallique. Prévost *et al.*<sup>22</sup> par exemple, ont montré que le bromure de propargylmagnésium est de structure allénique alors que les produits de condensation qui en dérivent sont acétyléniques.

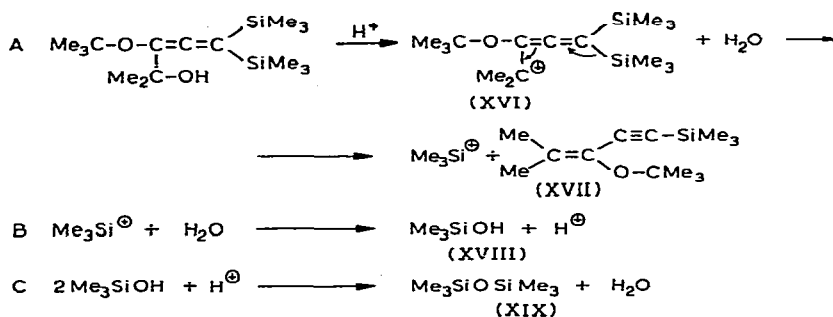
## SCHEMA 1



Le Schéma 1 décrit la préparation du tert-butoxy-1 tris(triméthylsilyl)-1,3,3 allène (X), des carbinols alléniques (XI) du tert-butoxy-1 méthyl-1 bis(triméthylsilyl)-3,3 allène (XII) et du méthoxy-1 tert-butoxy-2 bis(triméthylsilyl)-4,4 butadiène-2,3 (XV). Ces composés sont préparés avec de bons rendements et présentent un état de pureté satisfaisant. Il est à remarquer que l'allénique (XII) en solution dans le tétrachlorure de carbone n'a pas tendance à s'isomériser en diène conjugué (XIII). L'acide chlorhydrique dilué, le transforme quantitativement en cétone  $\alpha$  éthylénique disilylée (XIV).

#### Formation d'enyne

L'éther alcool allénique (XI)  $R_1=R_2=CH_3$  a été transformé quantitativement en triméthylsilyl-1 tert-butoxy-3 méthyl-4 pentène-3 yne (XVII). La réaction est catalysée par des traces d'acide. Elle procède vraisemblablement par la formation du carbocation (XVI). Celui-ci se neutralise en engendrant l'ényne (XVII) et en expulsant  $Me_3Si^+$  (réaction A). Ce dernier réagit avec l'eau formée pour donner le silanol (XVIII) (réaction B). En milieu acide, il est bien connu que le silanol fournit l'hexaméthylidisiloxane (XIX) (réaction C) que nous avons caractérisé par son spectre de masse ( $m/e$  162) et son spectre de RMN (un seul pic dans la région du TMS). L'ényne (XVII) a été caractérisée par spectrographie infrarouge (bandes à 2140 et 1630  $cm^{-1}$ ) et par résonance magnétique nucléaire. Le spectre de masse confirme la masse moléculaire de l'ényne.



#### Isomérisation allène-diène

L'éther allénique (IV) a également été métallé par le butyllithium, et le lithien formé (VII) a été condensé avec le triméthylchlorosilane et l'iode de méthyle con-

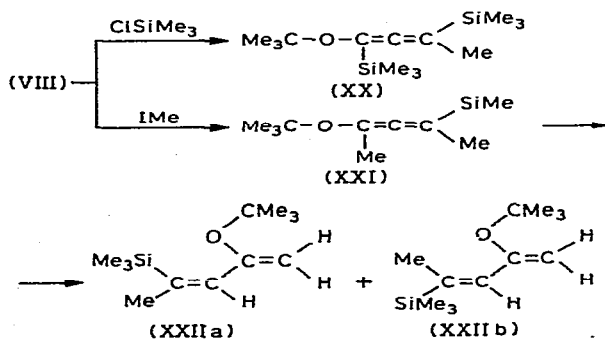


TABLEAU 5

PARAMÈTRES RMN ET IR DES COMPOSÉS NON ALLÉNIQUES

Composés	RMN $\delta$ (ppm); $J$ (Hz)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{Me} \quad \text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3 \\ \quad \quad   \\ \quad \quad \text{OCMe}_3 \end{array}$ (XVII)	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.18; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.32; $\delta(\text{Me})$ 1.70; $\delta(\text{Me})$ 1.82; $J(\text{Me}-\text{Me})$ 0.56	2140 (int.) 1630 (f)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{OCMe}_3 \end{array}$ (XXIIb)	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.07; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.31; $\delta(\text{Me})$ 1.91; $\delta(\text{CH}_2)$ 4.22 et 4.38; $\delta(\text{CH})$ 5.89; $J(\text{Me}-\text{CH})$ 1.78	1620 et 1680
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{Me} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{O}-\text{CMe}_3 \end{array}$ (XXIIa)		
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3 \\   \\ \text{Me}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.14; $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.24; $\delta(\text{Me}_2)$ 1.17; $\delta(\text{CH})$ 3.76	3420-60 2170

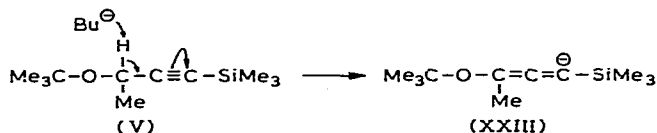
duisant respectivement au bis(triméthylsilyl)-1,3 tert-butoxy-1 méthyl-3 allène (XX) et au diméthyl-1,3 tert-butoxy-1 triméthylsilyl-3 allène (XXI).

L'allénique (XXI) a été identifié par l'infrarouge et le spectre de RMN du liquide pur. En solution dans le tétrachlorure de carbone, il évolue en un mélange de diènes conjugués isomères (XXIIa et XIIb) identifiés par RMN. (XXIIa) est l'isomère cinétique. Il est prépondérant au début de la préparation de la solution de l'allénique avec le tétrachlorure de carbone. Mais, rapidement, les proportions s'inversent et, deux jours après, il ne reste plus que l'isomère thermodynamique (XXIIb).

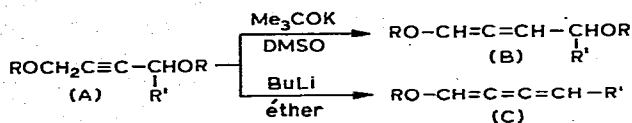
Ce type d'isomérisation allène-diènes est assez fréquent pour les éthers et thioéthers du type  $-\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)-\text{X}-\text{R}_2$  ayant une substitution en  $\alpha$  de l'hétéroatome<sup>23,24</sup>.

#### Métallation de l'éther propargylique silylé substitué

Nous avons brièvement étudié le comportement de l'éther propargylique silylé (V) ayant un méthyle en  $\alpha$  de l'éther en présence de butyllithium.



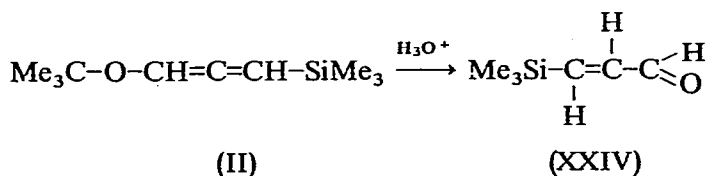
Il est prévisible que la métallation de (V) sera plus difficile que celle de (I). La différence d'acidité de ces deux types d'hydrogène en  $\alpha$  de l'éther est bien illustrée par la sélectivité d'attaque des agents basiques: tertibutoylate de potassium dans le diméthyl sulfoxyde<sup>25</sup> et butyllithium dans l'éther<sup>18</sup> avec les diéthers acétyléniques (A) ayant en  $\alpha$  de la triple liaison un carbone secondaire et en  $\alpha'$  un carbone tertiaire.



L'emploi de l'acétylénique substitué (V) est effectivement d'un intérêt limité. Ainsi, les condensations de triméthylchlorosilane et d'iodure de méthyle n'ont fourni que des rendements assez faibles (25%) en produits identifiés respectivement à (XII) et à (XXI), précédemment obtenus en deux étapes à partir de l'acétylénique (I). En tête de distillation, on sépare l'acétylénique de départ n'ayant pas réagi.

### Hydrolyse acide des éthers alléniques

Les composés obtenus au cours de ces différentes synthèses sont des éthers alléniques et à ce titre, ils sont hydrolysables en milieu acide en carbonylés  $\alpha$  éthyléniques<sup>26</sup>. Nous n'avons pas fait une étude approfondie de ce type de réaction. A titre d'exemple toutefois, nous avons isolé la cétone (XIV) déjà mentionnée et l'aldéhyde (XXIV) provenant de l'allénique (II).



Nous avons également caractérisé par RMN, divers carbonylés sans chercher

TABLEAU 6

SPECTRES RMN ET IR DES CARBONYLES

Carbonylés	RMN $\delta$ (ppm); J(Hz)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.18; $\delta(\text{H}^1)$ 9.44; $\delta(\text{H}^2)$ 6.40; $\delta(\text{H}^3)$ 7.06; $J_{1,2}$ 6.88; $J_{2,3}$ 18.7	
	$\delta(\text{Me}_3^a\text{Si})$ 0.20; $\delta(\text{Me}_3^b\text{Si})$ 0.30; $\delta(\text{H}^1)$ 9.91; $\delta(\text{H}^2)$ 6.80 $J_{1,2}$ 7.56	1680 1685 et 1665 (ep)
	$\delta(\text{Me}_3^a\text{Si})$ 0.13; $\delta(\text{Me}_3^b\text{Si})$ 0.17; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$ 2.20; $\delta(\text{H}^2)$ 7.09	1690 1700 et 1660 (ep)
	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.17; $\delta(\text{Me})$ 2.48; $\delta(\text{H}^1)$ 10.08; $\delta(\text{H}^2)$ 6.13; $J_{1,2}$ 7.77 <sup>c</sup> ; $J_2(\text{Me})$ 1.77	1675 1685 et 1665 (ep)
	$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.29; $\delta(\text{Me})$ 2.07; $\delta(\text{H}^1)$ 9.81; $\delta(\text{H}^2)$ 6.42; $J_{1,2}$ 8.00; $J_2(\text{Me})$ 1.77	

<sup>a</sup> Les 2 groupes triméthylsilylyles sont différenciés. Il est vraisemblable que celui resonnant vers les champs les plus forts se trouve en trans par rapport à l'aldéhyde. <sup>b</sup> Aldehydes non isolés. <sup>c</sup> Isomère majoritaire.



à les isoler (Tableau 6). L'éther allénique trisilylé (X) est demeuré pratiquement inchangé après quatre heures de chauffage à reflux d'éther.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges sont enregistrés avec un spectrographe Perkin-Elmer 457 et les spectres de RMN avec un Perkin-Elmer R12. Les analyses ont été effectuées dans le service de micro analyse de M. Dorme à la Sorbonne. Toutes les réactions signalées sont effectuées sous azote.

#### Préparation des éthers propargyliques

Les éthers propargyliques (I) et (V) sont préparés selon réf. 25 en bloquant l'alcool propargylique et le butynol-3 par l'isobutylène en présence de traces d'acide sulfurique.

*Préparation des éthers propargyliques silylés.* Dans un ballon à 4 tubulures équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule isobare, on prépare 1.1 mole de bromure d'éthyl magnésium dans le THF. Puis, on ajoute 1 mole d'éther propargylique dilué dans son volume de THF. Le milieu est alors chauffé une heure à 50°. Après refoidissement à 0°, on ajoute 1.1 mole de triméthylchlorosilane fraîchement distillé. L'agitation est maintenue deux heures après l'addition. Après l'hydrolyse et les opérations d'usage, on distille les éthers propargyliques silylés (I) et (V). Ce sont des liquides incolores et très mobiles. Ils sont très stables. Pour les constantes, voir tableau 7.

TABLEAU 7

#### ETHERS PROPARGYLIQUES SILYLÉS

Produits	Éb. (°C/mm)	$n_D^{20}$ (t° C)	Rdt. (%)	RMN $\delta$ (ppm)	IR (cm <sup>-1</sup> )
$\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	83/17	1.4271 <sup>23</sup>	70	$\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.19 $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.13 $\delta(\text{CH}_2)$ 3.98	2175
$\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	65/15	1.4274 <sup>23</sup>	70	$\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1.20 $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.13 $\delta(\text{CH})$ 4.16 $\delta(\text{Me})$ 1.25	2165

*Préparation de  $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ .* Dans un ballon de 250 ml, équipé comme précédemment et balayé par un léger courant d'azote, on place 0.06 mole de butyllithium préparé dans l'éther. La température est abaissée à -40° par un bain réfrigérant constitué par un mélange méthanol/carboglace. Par l'ampoule isobare, on introduit 0.05 mole de (I) dilué dans son volume d'éther anhydre. La réaction est exothermique et le milieu, vert clair au départ, varie progressivement au jaune puis devient rouge-sang. En fin d'addition, on maintient le milieu une heure à -5°. Le dérivé lithié est ainsi formé. Il n'y a pas trace de polymérisation.

L'hydrolyse faite, la couche organique est décantée et la solution aqueuse extraite trois fois à l'éther. Les fractions organiques sont réunies et séchées sur sulfate de magnésium. L'éther est chassé et le produit distillé.

*Préparation de  $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ .* On traite comme précédemment 55.2 g (I) (0.3 M) par 0.33 mole de butyllithium. Puis, après l'apparition de la coloration rouge sang, on abaisse la température à  $-40^\circ$  et on ajoute en dix minutes l'iodure de méthyle en excès de 20% par rapport à la quantité théorique. Après l'addition, on agite deux heures à température ambiante. Après l'hydrolyse et les opérations d'usage, on isole 45 g d'allénique. Ce produit est conservé au réfrigérateur. La fraction de tête (environ 3 g) est un mélange d'allénique et d'acétylénique (V).

*Préparation de  $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ .* Les opérations sont conduites comme précédemment mais on ne traite pas à l'eau après avoir ajouté le triméthylchlorosilane de façon à éviter une hydrolyse éventuelle en aldéhyde  $\alpha$  éthylénique. Le précipité abondant de LiCl est filtré et le produit distillé rapidement avec une courte colonne. La liqueur obtenue est ensuite soigneusement redistillée.

#### *Mode opératoire général pour la deuxième condensation en $\alpha$ de l'éther*

Dans un ballon à 4 tubulures de 250 ml équipé comme précédemment, on place 0.044 M de butyllithium. On ajoute à  $-40^\circ$  0.04 M d'allénique  $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{SiMe}_3$  (R =  $\text{SiMe}_3$ , Me) puis on laisse l'agitation une heure à  $10^\circ$ . La coloration du milieu est vert clair pour (VIII) et orange pour (VII); On abaisse la température à  $-40^\circ$  et on condense 0.044 M d'antagoniste. Après son addition, on maintient l'agitation une heure à température ambiante. On hydrolyse et on isole le produit selon les techniques habituelles.

#### *Préparation de l'ényne (XVII)*

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 3 g d'alcool allénique  $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}-[\text{Me}_2(\text{OH})\text{C}]\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (XI) et on ajoute 0.5 g d'acide trifluoroacétique. On observe une réaction exothermique immédiate. Le ballon est chauffé deux heures à  $40^\circ$  puis le produit est distillé sous 10 mm, en prenant soin de piéger les fractions volatiles dans un ballon plongeant dans un mélange méthanol/carboglâce. On obtient l'ényne pratiquement quantitativement. Le contenu du piège est examiné. On remarque au fond du ballon la présence d'une goutte d'eau. La fraction organique ne présente dans son spectre de RMN, qu'un seul pic dans la région du TMS. Son spectre de masse est celui de l'hexaméthylidisiloxane.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. WEST, A. CARNEY ET I. C. MINEO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3788.
- 2 H. GILMAN ET D. AOKI, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 44.
- 3 K. SHEINA ET H. GILMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5367.
- 4 F. W. G. FEARON ET H. GILMAN, *Chem. Commun.*, (1967) 86.
- 5 T. BRENNAN ET H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 625.
- 6 D. H. BALLARD ET H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 87.
- 7 D. H. BALLARD ET H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1967) 237.
- 8 D. H. BALLARD, T. BRENNAN ET H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 583.
- 9 D. H. BALLARD ET H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 321.
- 10 R. MULLER ET H. BEYER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1957.
- 11 T. BRENNAN ET H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 185.
- 12 G. KÖBRICH ET E. WAGNER, *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, (1970) 524.
- 13 J. KLEIN ET S. BRENNER, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 291.
- 14 F. JAFFÉ, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 53.

*J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 5-15

- 15 R. MANTIONE ET A. ALVES, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 268 (1969) 997.
- 16 R. MANTIONE ET B. KIRSCHLÉGER, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 272 (1971) 786.
- 17 Y. LEROUX ET R. MANTIONE, *Tetrahedron Lett.*, 7 (1971) 591.
- 18 R. MANTIONE, A. ALVES, P. P. MONTIJN, G. A. WILDSCHUT, H. J. T. BOS ET L. BRANDSMA, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 89 (1970) 97.
- 19 S. C. WATSON ET J. F. EASTHAM, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 165.
- 20 S. HOFF, L. BRANDSMA ET J. F. ARENS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 916 et 1179.
- 21 C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR ET L. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 679.
- 22 R. MANTIONE, résultats non publiés.
- 23 M. L. MARTIN, R. MANTIONE ET G. J. MARTIN, *C. R. Acad. Sci.*, 260 (1965) 4205.
- 24 H. E. WIJERS, L. BRANDSMA ET J. F. ARENS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 601.
- 25 R. MANTIONE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 4523.
- 26 H. NORMANT ET R. MANTIONE, *C. R. Acad. Sci.*, 259 (1964) 1635.

*J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 5-15