

Journal of Organometallic Chemistry, 236 (1982) 177–187
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION DE SILANES PROPARGYLIQUES SUR DES DERIVES CARBONYLES α -ETHYLENIQUES

JAQUES PORNET, N'BANEYAPE KOLANI, DANIELLE MESNARD, LEONE MIGINIAC,
*Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université
de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

et KRZYSZTOF JAWORSKI

Ecole Polytechnique de Varsovie, Centre Universitaire de Plock (Pologne)

(Reçu le 30 avril 1982)

Summary

Propargylsilanes $RC\equiv CCH_2Si(CH_3)_3$ easily react with dialkyl alkylidene-malonates, in the presence of $TiCl_4$, to lead to the only product corresponding to an 1,4-addition; the reaction takes place with propargylic rearrangement.

Résumé

Les propargylsilanes $RC\equiv CCH_2Si(CH_3)_3$ agissent aisément sur les alkylidène-malonates de dialcyle, en présence de $TiCl_4$, pour conduire après hydrolyse au produit correspondant à une addition-1,4; la réaction a toujours lieu avec transposition propargylique, quelle que soit la nature du groupement R (R = H, alcyle primaire ou secondaire, phényle).

Introduction

Les silanes propargyliques réagissent facilement, en présence de catalyseurs, avec les réactifs électrophiles, en particulier avec les acétals, les chlorures d'acide, les aldéhydes et certaines cétones ces réactions ont toujours lieu avec transposition propargylique, conduisant ainsi à des composés fonctionnels α -alléniques [1–12].

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement de tels organosilanes vis à vis de dérivés carbonylés α -insaturés, afin de déterminer s'ils pouvaient donner lieu à une réaction d'addition-1,4.

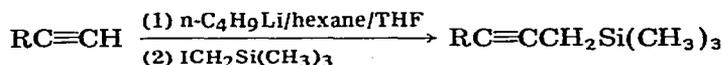
Nos premiers essais ont été réalisés avec le propargyltriméthylsilane (I, $HC\equiv CCH_2Si(CH_3)_3$) et le triméthylsilyl-1 butyne-2 (II, $CH_3C\equiv CCH_2Si(CH_3)_3$),

puis nous avons tenté de généraliser les résultats observés aux silanes suivants: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (III), $(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (IV), $(\text{CH}_2)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (V) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (VI).

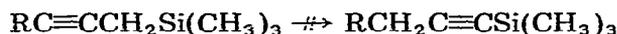
Préparation des silanes propargyliques

Les silanes I et II ont été aisément préparés selon réf. 13, 14 par action du chlorure de triméthylsilyle sur les magnésiens dérivant des bromures propargyliques correspondants (méthode a, voir Tableau 1).

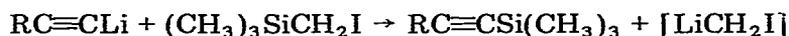
Les silanes III, IV, V et VI ont été obtenus avec de bons rendements par généralisation de la méthode de Peterson [4,6,15] aux carbures $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ et C_6H_5) (méthode b, voir Tableau 1):



Si l'on respecte les conditions opératoires indiquées, le silane acétylénique qui résulterait d'une isomérisation du silane propargylique [15], n'apparaît pas dans cette réaction:



en outre, nous n'avons observé que dans un seul cas ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) la réaction secondaire [15]:



Les carbures $\text{RC}\equiv\text{CH}$ utilisés dans ces synthèses ont été préparés selon réf. 16, lorsqu'ils ne sont pas des produits commerciaux.

Action de silanes propargyliques sur des dérivés carbonyles α -insaturés et composés analogues

L'un de nous avait déjà constaté que le silane I ne réagit pratiquement pas avec un aldéhyde $\text{RCH}=\text{CHCHO}$, en présence de TiCl_4 [7], et donne lieu

TABLEAU 1
PRÉPARATION DES SILANES $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

R	Méthode	Conditions	Rdt. (%)
H [13]	a	1 h 30 min à 0–5°C, 1 h à 20°C	71
CH_3 [13,14]	a	1 h 30 min à 0–5°C, 1 h à 20°C et 30 min à 35°C	60
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	b	15 h à 55–58°C	74
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)$	b	21 h à 55–58°C	64
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	b	21 h à 55–58°C	86
C_6H_5	b	21 h à 55–58°C	65 ^a

^a Il se forme également le silane $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (Rdt. 10%).

TABLEAU 3
ACTION DE $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{M SUR } (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{Y})\text{COOC}_2\text{H}_5$

Halogénure	Solvant	M	Y	Conditions	Addition-1,4 (Rdt, %)	C=C=C (%)	C≡C (%)	Divers ^a
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [19]	éther	Mg	COOC_2H_5	Addition, -15°C , 48 h, -15°C	77	0	100	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [21]	THF	Zn	COOC_2H_5	idem	84	0	100	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [19]	éther	Al	COOC_2H_5	idem	42	0	100	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [20]	éther	Mg	CN	Addition, 0°C , 15 h, 5°C	50	60	40	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [20]	éther	Mg	COCH_3	idem	30	0	100	—
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [20]	THF	Zn	COCH_3	idem	—	—	—	Addition-1,2, Rdt, 55%
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	éther	Mg	COOC_2H_5	Addition, 20°C , 15 h, 20°C	40	85	15	36% A
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ (addition inverse)	éther	Mg	COOC_2H_5	idem	50	90	10	25% A
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	THF	Mg	COOC_2H_5	idem	10	90	10	20% A, résidus
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	THF	Zn	COOC_2H_5	idem	35	100	0	25% A, 15% B
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	éther	Al	COOC_2H_5	idem	5	85	15	10% A, résidus
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	THF	Al	COOC_2H_5	idem	5	90	10	20% A, 10% B, résidus

^a A, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ restant; B, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

autres réactions des silanes propargyliques, uniquement un composé de structure allénique est très intéressant, puisque les organométalliques usuels ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Al}$) dérivant du bromure de propargyle conduisent avec les alkylidène-malonates de dialkyle, généralement au produit d'addition-1,4, mais de structure acétylénique [19–21]; nous avons montré que les organométalliques ($M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}$) dérivant du bromo-1 butyne-2 réagissent de la même manière, mais il se forme en général, avec des rendements moyens ou faibles, un mélange de dérivés allénique et acétylénique (Tableau 3).

Compte-tenu des résultats précédents, nous avons étendu nos recherches à l'étude de l'action des silanes propargyliques III, IV, V et VI sur deux alkylidène malonates ($R' = i\text{-C}_3\text{H}_7$ et $R' = \text{CH}_3$), le second, moins encombré stériquement, étant susceptible de conduire à des résultats plus satisfaisants lorsque le groupe R de l'organosilane est un groupement alkyle secondaire ou tertiaire.

Les résultats du Tableau 4 montrent que la réaction attendue a lieu dans tous les cas étudiés, sauf dans celui du silane V, vraisemblablement pour des raisons d'encombrement stérique trop important, et les produits obtenus correspondent tous à une réaction s'effectuant avec transposition propargylique.

Remarques. Nous avons constaté que l'allyltriméthylsilane, déjà connu pour donner une réaction d'addition-1,4 avec les cétones, les céto-nitriles et les dérivés nitrés α -éthyléniques [17,22–24], se comporte comme le propargyltrimé-

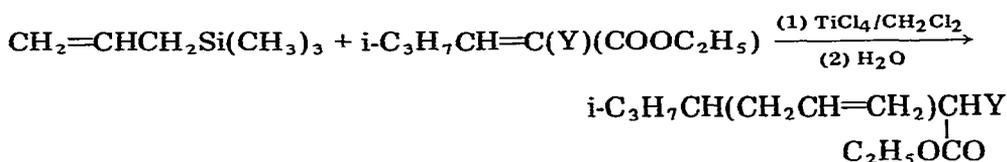
TABLEAU 4

ACTION DES SILANES $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ SUR LES ALKYLIDÈNE-MALONATES D'ETHYLE $\text{R}'\text{CH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ EN PRESENCE DE TiCl_4 (proportions des réactifs: 1/1/1 et contact 15 h à 20° C)

R	R'	Produit d'addition	Rdt. (%)
H (rappel)	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	42
H	CH_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	50
CH_3 (rappel)	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	47
CH_3	CH_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	42
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	74
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	84
$\text{CH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)}{\text{C}}\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	40
$\text{CH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)$	CH_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)}{\text{C}}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	52 ^a
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	0
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	0
C_6H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	75
C_6H_5	CH_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	66

^a On isole en outre $(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Rdt. 24%.

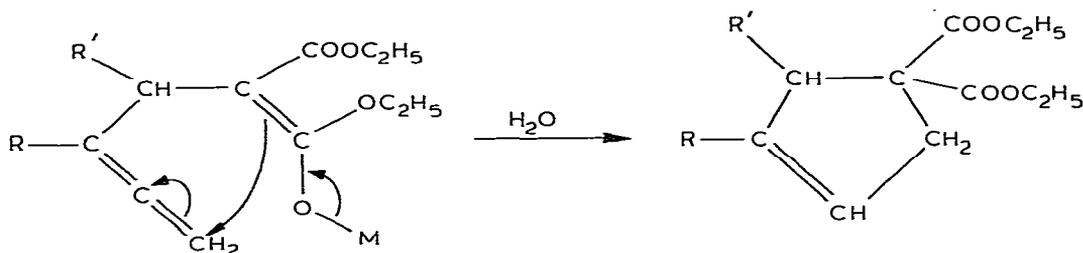
thylsilane vis à vis des alkylidène-malonates de dialkyle et composés analogues:



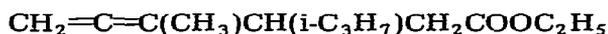
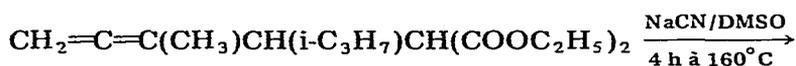
(Y = COOC₂H₅, Rdt. = 47%; Y = CN, Rdt. 32%)

Dans le cas de l'isobutylidène-acétylacétate d'éthyle (Y = COCH₃), une réaction se produit, mais on isole seulement un mélange de produits lourds, sans qu'il soit possible de caractériser un produit allylique correspondant à une addition-1,4.

Il a été observé dans certains cas (pour R = alkyle ou phényle, mais jamais pour R = H, et de manière plus importante lorsque R' = CH₃ que lorsque R' = i-C₃H₇), une cyclisation partielle (20 à 30%) des malonates γ-alléniques attendus en dérivés cyclopenténiques; cette réaction, qui semble être favorisée en particulier par une prolongation du temps de contact des réactifs à 20°C, a vraisemblablement lieu par un mécanisme analogue à celui proposé par Bellassoued et al. [21] pour la cyclisation de malonates δ-acétyléniques:



Les diesters γ-alléniques obtenus peuvent être transformés en esters γ-alléniques: nous avons ainsi préparé, en opérant selon réf. 25,26, l'ester suivant:



(Rdt. 40%)

A noter que nous avons également pu transformer par cette méthode le diester δ-acétylénique isomère en ester δ-acétylénique (voir partie expérimentale).

Tous les produits nouveaux ont des spectres IR et de ¹H RMN en accord avec la structure proposée; ils ont donné des analyses centésimales correspondant à la formule à ±0.3% près.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil

90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 1.5 ou 3 mètres (diamètre 0.63 cm) (remplissage soit SE 30, soit Carbowax 20M) ou de colonnes préparatives de 3 ou 6 mètres (diamètre 0.95 cm) avec les mêmes phases actives.

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre deux lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Intensités des bandes F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Préparation des dérivés $R'CH=C(Y)(COOC_2H_5)$

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ préparé selon réf. 27. Rdt. 42%; Eb. 109°C/13 mmHg.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ préparé selon réf. 28. Rdt. 95%; Eb. 121°C/14 mmHg.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ préparé selon réf. 29. Rdt. 50%; Eb. 150°C/12 mmHg.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ préparé selon réf. 30. Rdt. 80%; Eb. 120°C/18 mmHg.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ préparé selon réf. 31. Rdt. 80%; Eb. 105°C/13 mmHg.

Préparation des silanes propargyliques

Méthode a. Mode opératoire selon réf. 13

A 0.32 mol du magnésien $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{MgBr}$ préparé au sein de l'éther, on ajoute à 0–5°C, en 30 min environ, 0.32 mol (40.6 ml) de $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à 0–5°C pendant 1 h, puis à 20°C pendant 1 h. Après refroidissement, le milieu est traité à –20°C par une solution saturée en NH_4Cl . Après extraction par 3 × 60 ml d'éther, séchage sur K_2CO_3 et élimination du solvant, on isole, par distillation sous pression réduite, un mélange renfermant 5% d'isomère allénique. Le silane propargylique est alors purifié par redistillation.

Silanes obtenus. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Eb. 40°C/140 mmHg; $n_D^{20} = 1.4159$; Litt. [13]: Eb. 89–91°C/760 mmHg. IR (cm^{-1}): 3320F, 2120m ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.30 (d, 2, CH_2); 1.55 (t, 1, CH).

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Eb. 45°C/45 mmHg; $n_D^{20} = 1.4339$; Litt. [14]: Eb. 124°C/760 mmHg; $n_D^{20} = 1.4312$. IR (cm^{-1}): 2220m ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.20 (q, 2, CH_2 , J 2.8 Hz); 1.55–1.75 (m, 3, CH_3).

Méthode b. Mode opératoire

A 50 mmol de composé acétylénique $\text{RC}\equiv\text{CH}$ en solution dans 50 ml de THF, on ajoute à –30°C 50 mmol de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.56 M dans l'hexane). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 15 min à –30°C, puis pendant 15 min à 0°C. On ajoute alors 50 mmol de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{I}$ préparé selon réf. 32. Le milieu réactionnel est alors maintenu à 55–58°C pendant 15 à 21 h (voir Tableau 1). Après hydrolyse, extraction par 3 × 15 ml d'éther et séchage sur K_2CO_3 , le silane est isolé par distillation sous pression réduite.

Silanes obtenus. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Eb. $69^\circ\text{C}/14\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4400$. IR (cm^{-1}): 2235f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.75–1.10 (m, 3, CH_3); 1.10–1.60 (m, 6, $(\text{CH}_2)_2$, CH_2-Si); 1.80–2.25 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$).

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Eb. $32^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4401$. IR (cm^{-1}): 2230f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.85 (d, 6, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.00 (d, 3, CH_3); 1.20–1.80 (m, 3, CH , CH_2); 1.95–2.50 (m, 1, $\text{CH}-\text{C}\equiv$).

$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Eb. $45^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4308$. IR (cm^{-1}): 2230 f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.10 (s, 9, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.25 (s, 2, CH_2).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Eb. $49^\circ\text{C}/0.02\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5280$. IR (cm^{-1}): 2250f, 2210m ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600m, 1490m (C_6H_5); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.50 (s, 2, CH_2); 7.05 (s, 5, C_6H_5).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. Produit isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse de la fraction de distillation Eb. $45\text{--}48^\circ\text{C}/0.02\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5275$. IR (cm^{-1}): 2160F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600m, 1490m (C_6H_5); 1250F ($\text{Si}-\text{CH}_3$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.15 (s, 9, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6.95–7.35 (m, 5, C_6H_5).

Préparation des organométalliques (M = Mg, Zn, Al) dérivant du bromo-1 butyne-2

Ces réactifs sont préparés au sein de l'éther ou du THF selon réf. 33.

Action des silanes propargyliques sur les dérivés carbonylés conjugués. Mode opératoire général

Le réactif électrophile (4 mmol) est mis en solution dans 10 ml de chlorure de méthylène; à cette solution, refroidie à -65°C , on ajoute, sous atmosphère d'azote, le tétrachlorure de titane (4 mmol), puis le silane (4 mmol). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 20°C pendant 15 h puis est traité à -50°C par 30 ml d'une solution saturée en NaHCO_3 . Après extraction par $3 \times 15\text{ ml}$ d'éther, la phase organique est séchée sur K_2CO_3 . Les produits sont isolés, soit par distillation sous pression réduite (et purification éventuelle par CPG), soit par élution sur colonne de silice.

N.B.: Le temps de contact des réactifs à 20°C peut être ramené à 6 h pour les silanes à structure peu encombrée; en outre, quelques essais ont montré que les proportions silane/ TiCl_4 /dérivé carbonylé: 2/1/2, conviennent également.

Action des organométalliques issus d'un bromure propargylique sur les dérivés carbonylés conjugués. Mode opératoire général

A 0.05 mol d'organométallique préparé au sein de 25 ml d'éther ou de THF anhydre selon réf. 33, on ajoute, à 20°C , 0.04 mol de l'alkylidène-malonate d'éthyle dilué dans 10 ml d'éther anhydre. Après contact de 15 h à 20°C , le milieu réactionnel est traité par une solution glacée saturée en NH_4Cl dans le cas du magnésien, par une solution glacée ammoniacale à 20% dans le cas du zincique et par l'eau glacée dans le cas de l'aluminique. Après extraction par $3 \times 25\text{ ml}$ d'éther, séchage de la phase organique sur K_2CO_3 et élimination des solvants, le produit de la réaction est isolé par distillation sous pression réduite.

Produits obtenus. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Eb. $140^\circ\text{C}/10$

mmHg; $n_D^{20} = 1.4589$. IR (cm^{-1}): 1955F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1270F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.85 et 0.95 (2d, 6, CH_3); 1.20 (t, 6, OCH_2-CH_3); 1.50–2.10 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 2.35–2.90 (m, 1, CH); 3.35 (d, 1, $\text{CH}-\text{CO}$); 4.10 (q, 4, OCH_2); 4.45–4.70 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 4.80–5.30 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})(\text{COOC}_2\text{H}_5)$. Eb. $137^\circ\text{C}/10$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4674$. IR (cm^{-1}): 2250F ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1955F, 850F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1745F ($\text{C}=\text{O}$); 1245F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.85–1.15 (m, 6, CH_3); 1.30 (t, 3, OCH_2-CH_3); 1.55–2.20 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 2.20–2.90 (m, 1, CH); 3.40–3.70 (m, 1, $\text{CH}-\text{CO}$); 4.20 (q, 2, OCH_2); 4.60–5.30 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

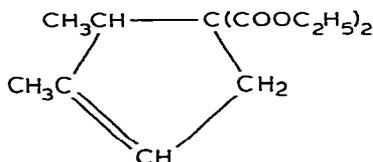
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COCH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$. Eb. $126^\circ\text{C}/12$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4763$. IR (cm^{-1}): 1955F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1730F ($\text{C}=\text{O}$ ester); 1710F ($\text{C}=\text{O}$ cétone); 1245F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.82 et 0.92 (2d, 6, CH_3); 1.20 (t, 3, OCH_2-CH_3); 1.50–2.10 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 2.10 (s, 3, CH_3-CO); 2.40–3.00 (m, 1, CH); 3.30–3.60 (m, 1, $\text{CH}-\text{CO}$); 4.10 (q, 2, OCH_2); 4.40–5.20 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Eb. $132^\circ\text{C}/12$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4553$. IR (cm^{-1}): 1955F, 855F ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$); 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1240F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.05 (d, 3, CH_3-CH); 1.20 (t, 6, OCH_2-CH_3); 2.60–3.10 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 3.15 (d, 1, CH); 4.10 (q, 4, OCH_2); 4.50–4.80 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 4.95–5.30 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Eb. $88-90^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4600$. IR (cm^{-1}): 1950F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1240F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.85 et 0.95 (2d, 6, CH_3); 1.20 et 1.22 (2t, 6, OCH_2-CH_3); 1.75 (t, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 1.55–2.15 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 2.49 (dd, 1, CH); 3.45 (d, 1, $\text{CH}-\text{CO}$); 4.10 et 4.13 (2q, 4, OCH_2); 4.45–4.70 (m, 2, $\text{CH}_2=$).

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Eb. $90-92^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4598$. IR (cm^{-1}): 2220tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1725F ($\text{C}=\text{O}$); 1250F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.75–1.15 (m, 6, CH_3); 1.25 (t, 6, OCH_2-CH_3); 1.70 (t, 3, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$); 1.55–2.45 (m, 4, $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$); 3.45 (d, 1, $\text{CH}-\text{CO}$); 4.12 (q, 4, OCH_2).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Eb. $135^\circ\text{C}/12$ mmHg. IR (cm^{-1}): 1955F, 855F ($\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$); 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1230F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.02 (d, 3, CH_3-CH); 1.20 (t, 6, OCH_2-CH_3); 1.60–1.95 (m, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 2.45–3.00 (m, 1, CH_3-CH); 3.20 (d, 1, CH); 4.10 (q, 4, OCH_2); 4.45–4.75 (m, 2, $\text{CH}_2=$).



IR (cm^{-1}): 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1620m ($\text{CH}=\text{C}$); 1240F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.25 (t, 6, OCH_2-CH_3); 1.00–2.50 (m, 9, CH_3-CH , $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 4.15 (q, 4, OCH_2); 5.00–5.55 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. IR (cm^{-1}): 1950F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1725F ($\text{C}=\text{O}$); 1230F (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.70–1.50

(m, 19, CH₃, CH₂); 1.50–2.30 (m, 3, CH–CH₃, CH₂–C=); 2.45 (dd, 1, CH); 3.45 (d, 1, CH–CO); 3.85–4.35 (m, 4, CH₂O); 4.55–4.80 (m, 2, CH₂=).

CH₂=C=C(n-C₄H₉)CH(CH₃)CH(COOC₂H₅)₂. IR (cm⁻¹): 1955F, 850F (CH₂=C=C); 1725F (C=O); 1225F (OC₂H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.70–1.60 (m, 16, CH₃, CH₂); 1.90–2.20 (m, 2, CH₂–C=); 2.30–2.90 (m, 1, CH); 3.27 (d, 1, CH–CO); 3.85–4.35 (m, 4, CH₂O); 4.55–4.80 (m, 2, CH₂=).

CH₂=C=C(CH(CH₃)CH(CH₃)₂)CH(i-C₃H₇)CH(COOC₂H₅)₂. IR (cm⁻¹): 1950F, 840F (CH₂=C=C); 1725F (C=O); 1230F (OC₂H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.70–1.10 (m, 15, CH₃); 1.25 (t, 6, OCH₂–CH₃); 1.60–2.80 (m, 4, CH); 3.50 (d, 1, CH–CO); 3.75–4.40 (m, 4, CH₂O); 4.60–4.80 (m, 2, CH₂=).

CH₂=C=C(CH(CH₃)CH(CH₃)₂)CH(CH₃)CH(COOC₂H₅)₂. IR (cm⁻¹): 1950F, 845F (CH₂=C=C); 1725F (C=O); 1225F (OC₂H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.70–1.05 (m, 12, CH₃); 1.22 et 1.25 (2t, 6, OCH₂–CH₃); 1.50–2.20 (m, 2, CH–CH); 2.40–2.90 (m, 1, CH–CH₃); 3.55 (d, 1, CH–CO); 3.85–4.35 (m, 4, OCH₂); 4.60–4.80 (m, 2, CH₂=).

(CH₃)₂CHCH(CH₃)CH=C(Cl)CH₂Si(CH₃)₃. IR (cm⁻¹): 3020f, 1640F (C=CH); 1245F, 840F (Si(CH₃)₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.00 (s, 9, Si(CH₃)₃); 0.70–1.05 (m, 9, CH₃); 1.50–2.20 (m, 4, CH, CH₂); 5.15 (d, 1, CH=).

CH₂=C=C(C₆H₅)CH(i-C₃H₇)CH(COOC₂H₅)₂. IR (cm⁻¹): 1935F, 855F (CH₂=C=C); 1730F (C=O); 1245F (OC₂H₅); 1595m, 1490m (C₆H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.82 et 0.92 (2d, 6, CH₃); 1.10 et 1.30 (2t, 6, OCH₂–CH₃); 1.50–2.20 (m, 1, CH–CH₃); 2.50–3.15 (m, 1, CH); 3.30–3.65 (m, 1, CH–CO); 3.90–4.40 (m, 4, CH₂O); 5.02 (s, 2, CH₂=); 7.00–7.55 (m, 5, C₆H₅).

CH₂=C=C(C₆H₅)CH(CH₃)CH(COOC₂H₅)₂. IR (cm⁻¹): 1940F, 850F (C=C=CH₂); 1735F (C=O); 1600m, 1495F (C₆H₅); 1240F (OC₂H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.80–1.50 (m, 9, CH₃); 2.20–2.70 (m, 1, CH–CH₃); 3.20–3.50 (m, 1, CH); 3.80–4.40 (m, 4, OCH₂); 5.00–5.15 (m, 2, CH₂=); 7.00–7.55 (m, 5, C₆H₅).

CH₂=CHCH₂CH(i-C₃H₇)CH(COOC₂H₅)₂. Eb. 140°C/14 mmHg; n_D²⁰ = 1.4434. IR (cm⁻¹): 3080m, 1640m, 990F, 910F (CH₂=CH); 1730F (C=O); 1250F (OC₂H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.83 et 0.93 (2d, 6, CH₃); 1.22 (t, 6, OCH₂–CH₃); 1.55–2.40 (m, 4, CH–CH–CH₂); 3.20–3.40 (m, 1, CH–CO); 4.10 (q, 4, OCH₂); 4.75–5.20 (m, 2, CH₂=); 5.35–6.10 (m, 1, CH=).

CH₂=CHCH₂CH(i-C₃H₇)CH(CN)(COOC₂H₅). Eb. 132°C/12 mmHg; n_D²⁰ = 1.4555. IR (cm⁻¹): 3080m, 1640F, 995F, 915F (CH₂=CH); 2250F (C≡N); 1735F (C=O); 1240F (OC₂H₅). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.85–1.15 (m, 6, CH₃); 1.30 (t, 3, OCH₂–CH₃); 1.50–2.60 (m, 4, CH–CH–CH₂); 3.40–3.65 (m, 1, CH–CN); 4.18 et 4.20 (2q, 2, OCH₂); 4.85–6.10 (m, 3, CH₂=CH).

Préparation d'un ester à partir d'un malonate — Mode opératoire selon réf. 25,26

Le mélange formé par 0.05 mol de malonate, 0.075 mol (3.7 g) de cyanure de sodium et 35 ml de DMSO est maintenu à 160°C pendant 4 h. Après refroidissement, la solution est décantée (élimination de la phase visqueuse inférieure), puis on ajoute 25 ml d'eau glacée. Après extraction par 6 × 25 ml de pentane, lavage de la phase organique par 3 × 25 ml d'eau, séchage sur K₂CO₃, puis élimination du solvant, l'ester est distillé sous pression réduite.

CH₂=C=C(CH₃)CH(i-C₃H₇)CH₂COOC₂H₅. Eb. 95–96°C/14 mmHg; n_D²⁰ = 1.4518. IR (cm⁻¹): 1960m, 845m (C=C=CH₂); 1735F (C=O); 1240F (OC₂H₅).

RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.85 et 0.92 (2d, 6, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.20 (t, 3, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 1.67 (t, 3, $\text{CH}_3\text{-C=}$); 1.80–2.80 (m, 4, CH , CH_2CO); 4.10 (q, 2, OCH_2); 4.35–4.70 (m, 2, $\text{CH}_2\text{=C=C}$).

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Eb. 97–98°C/13 mmHg. IR (cm^{-1}): 2220 (C \equiv C); 1730 (C=O); 1240 (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.87 (d, 6, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.21 (t, 3, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$); 1.70 (t, 3, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv$); 1.80–2.45 (m, 6, CH , $\text{CH}_2\text{-C}\equiv$, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 4.10 (q, 2, OCH_2).

Bibliographie

- 1 P. Bourgeois et G. Mèrault, C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C, 273 (1971) 714.
- 2 G. Deléris, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 43.
- 3 J. Pomet, Tetrahedron Lett., (1980) 2049.
- 4 A.D. Despo, S.K. Chiu, T. Flood et P.E. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 5120.
- 5 R. Schmid, P.L. Huesmann et W.S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 5122.
- 6 T. Flood et P.E. Peterson, J. Org. Chem., 45 (1980) 5006.
- 7 J. Pomet, Tetrahedron Lett., (1981) 453.
- 8 J. Pomet, Tetrahedron Lett., (1981) 455.
- 9 J. Pomet et B. Randrianoélina, Tetrahedron Lett., (1981) 1327.
- 10 J.P. Pillot, B. Bennetau, J. Dunoguès et R. Calas, Tetrahedron Lett., (1981) 3401.
- 11 J. Pomet et N'B. Kolani, Tetrahedron Lett., (1981) 3609.
- 12 B. Bennetau, J.P. Pillot, J. Dunoguès et R. Calas, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1981) 1094.
- 13 J.C. Masson, M. Le Quan et P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 777.
- 14 A.D. Petrov et G.I. Nikishin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 93 (1953) 1049; Chem. Abstr., 49 (1955) 841.
- 15 S.K. Chiu et P.E. Peterson, Tetrahedron Lett., (1980) 4047.
- 16 F. Bernadou, D. Mesnard et L. Miginiac, J. Chem. Research, (1978) (S) 106–107, (M) 1501–1533.
- 17 A. Jellal et M. Santelli, Tetrahedron Lett., (1980) 4487.
- 18 G.D. Hartman et T.G. Traylor, Tetrahedron Lett., (1975) 939.
- 19 J.L. Moreau, Y. Frangin et M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 4511.
- 20 G. Daviaud, M. Massy-Barbot et Ph. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C, 272 (1971) 969; G. Daviaud, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Poitiers, 1978.
- 21 M. Bellassoued, Y. Frangin et M. Gaudemar, Synthesis, (1978) 150.
- 22 I. Ojima, M. Kumagai et Y. Miyazawa, Tetrahedron Lett., (1977) 1385.
- 23 A. Hosomi et H. Sakurai, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 1673.
- 24 M. Ochiai, M. Arimoto et E. Fujita, Tetrahedron Lett., (1981) 1115.
- 25 A.P. Krapcho, G.A. Glynn et B.J. Grenon, Tetrahedron Lett., (1967) 215.
- 26 A.P. Krapcho et B.P. Mundy, Tetrahedron, 26 (1970) 5437.
- 27 W.S. Fones, Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, Wiley, New York, 1963, p. 293.
- 28 A.C. Cope, C.M. Hofmann, C. Wyckoff et E. Hardenbergh, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 3452.
- 29 W.E. Parham et L.J. Reed, Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, Wiley, New York, 1955, p. 395.
- 30 F.D. Popp et A. Catala, J. Org. Chem., 26 (1961) 2738.
- 31 A.C. Cope et C.M. Hofmann, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 3456.
- 32 F.C. Whitmore et L.H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 481.
- 33 M. Gaudemar, Ann. Chim., 1 (1956) 161.