

## LE BIS(TRIMÉTHYLSIYL)-1,3-PROPÈNE COMME PRÉCURSEUR DES SIYL-1-BUTADIÈNES; ÉTUDE DE LEUR COMPLEXATION PAR $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , ET $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ \*

R. CORRIU, N. ESCUDIE et C. GUERIN

*Laboratoire associé au CNRS No. 349, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier cedex (France)*

(Reçu le 29 mai 1983)

### Summary

Reactions of 1,3-bis(trimethylsilyl)propene with carbonyl compounds in the presence of fluoride ions as catalysts, produce selectively (*E*)-1-trimethylsilylbut-1-en-4-ol.

1,3-Bis(trimethylsilyl)propenyllithium reacts with carbonyl compounds, under formation of 1-trimethylsilylated dienes. The reactions of these dienes with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  and  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$  are reported; they are good precursors for  $\eta^4$ -dienyl complexes.

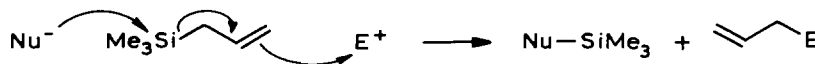
### Résumé

Les réactions du bis(triméthylsilyl)-1,3 propène avec différents dérivés carbonylés en présence d'ions fluorures conduisent sélectivement aux (*E*)-triméthylsilyl-1-butène-1-ol-4.

Le bis(triméthylsilyl)-1,3-propényllithium réagit avec les dérivés carbonylés pour former divers silyl-1-butadiènes. Leurs réactions avec  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  et  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$  sont rapportées; celles-ci montrent l'excellente aptitude des silyl-1-butadiènes à complexer les métaux de transition.

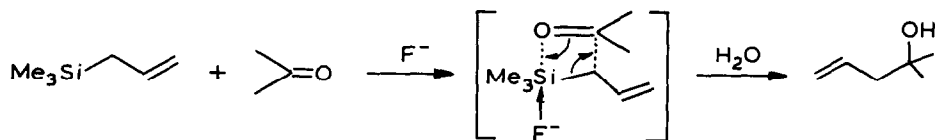
A la suite des travaux de Calas et Dunoguès [1], les allylsilanes sont devenus des intermédiaires de synthèse couramment utilisés [2]. Trois types de réactions sont habituellement envisagés:

Activation électrophile [1,2] de la liaison Si-carbone (Nu = nucléophile):

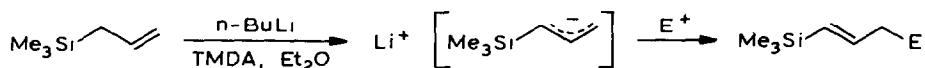


\* Nous dédions cet article au Professeur Raymond Calas qui fut pour nous un modèle et un exemple. Sa contribution dans la chimie organosiliciée est d'une amplitude et d'une profondeur inégalables. Qu'il trouve ici un modeste témoignage de notre respectueuse admiration.

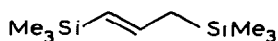
Activation nucléophile par les ions fluorures [3,4]:



Déprotonation au moyen d'une base convenable et condensation de l'anion triméthylsilylallyle sur divers électrophiles [5-7]:

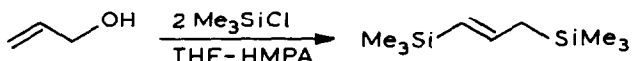


Dans ce domaine nous nous sommes intéressés à développer les potentialités synthétiques du bis(triméthylsilyl)-1,3-propène (I). I est, en effet, facilement préparé



(I)

à partir de l'alcool allylique par double silylation réductrice selon la méthode développée par Calas et al. [8]:



Il peut donc constituer un précurseur de synthèse intéressant puisque facilement accessible.

Nous décrivons, ici, les détails de ce travail que nous avons développé dans trois directions: (i) activation nucléophile par les ions fluorures, (ii) synthèse de silyl-1-butadiènes, et (iii) aptitude des silyl-1-butadiènes à fournir des complexes  $\eta^4$ -diéniques avec  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , et  $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ .

## Résultats expérimentaux

### Activation du bis(triméthylsilyl)-1,3-propène par les ions fluorures

Sakurai et al. ont montré que les allylsilanes réagissent facilement avec les dérivés carbonylés en présence d'une quantité catalytique de fluorure de tétra-n-butylammonium [3]. Nous avons repris cette réaction avec le bis(triméthylsilyl)-1,3-propène, elle conduit, avec de bons rendements, aux triméthylsilyl-1-butène-1-ol-4 (II) diversément substitués en position 4 (Tableau 1).

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1, montrent que l'activation du bis(triméthylsilyl)-1,3-propène par les ions fluorures est régiosélective. Seule la liaison silicium-carbone allylique est coupée; la réaction a lieu sans transposition allylique. De plus, la géométrie (*E*) autour de la double liaison carbone-carbone du vinylsilane de départ est conservée (*J* 18 Hz).

Les alcools de structure II, ainsi obtenus, sont aussi accessibles à partir du triméthylsilylallyllithium [10]:

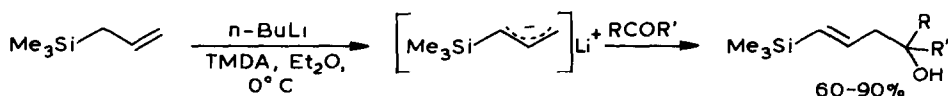
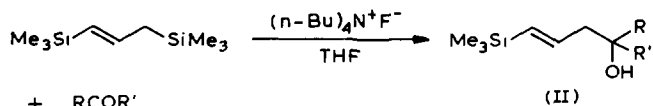
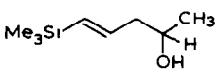
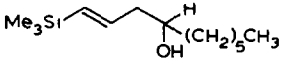
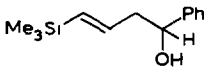
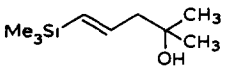
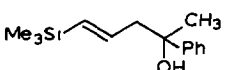

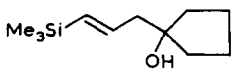

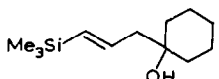


TABLEAU I



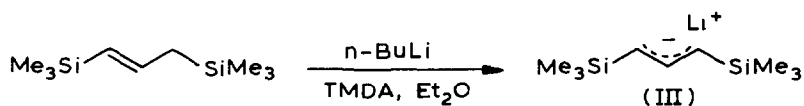
RCOR'	Conditions <sup>a</sup> experimentales	Produits <sup>b</sup> (%)
CH <sub>3</sub> CHO	25°C, 3 h	 (70)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	25°C, 3 h	 (75)
PhCHO	40°C, 5 h	 (90)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	25°C, 16 h	 (45)
PhCO-CH <sub>3</sub>	25°C, 24 h	 (60)
	25°C, 16 h	 (65)
	25°C, 16 h	 (62)

<sup>a</sup> A côté du produit normalement attendu, sont observés les produits de crotonisation, favorisée par les ions F<sup>-</sup>. <sup>b</sup> Rendements en produits séparés après chromatographie sur couche mince (gel de silice, éluant CHCl<sub>3</sub>).

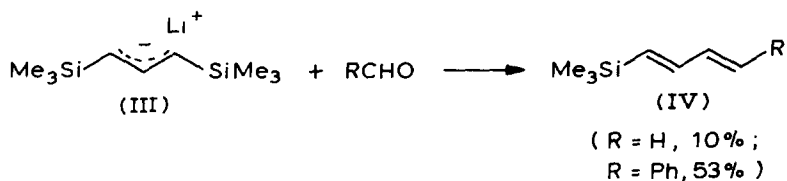
Toutefois, compte tenu de la facilité de la préparation du bis(triméthylsilyl)-1,3-propène [8] et des conditions douces de la réaction, la procédé que nous décrivons dans ce travail, est une bonne voie d'accès à des alcools triméthylsilyl-1-butène-1-ol-4 diversement substitués: ces alcools sont les précurseurs des silyl-1-butadiènes [9].

#### Synthèse de silyl-1-butadiènes

Le bis(triméthylsilyl)-1,3-propényllithium est facilement préparé à partir de I par arrachement d'un proton au moyen du n-butyllithium, selon une méthode précédemment décrite au laboratoire [5]:



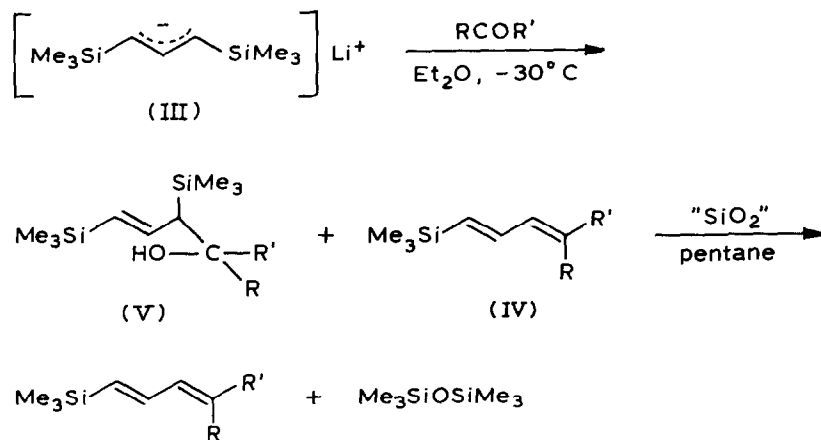
Dans un travail récent [10], Fleming et al. signalent les réactions obtenues par addition de l'anion III sur le formol et le benzaldéhyde; les diènes IV sont séparés directement par distillation.

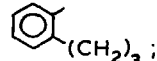


Cette même réaction avec les aldéhydes ( $\text{R} = n\text{-Pr}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  et  $\text{Ph}$ ) a été reprise par Chan et al. en présence de  $\text{MgBr}_2$  ou de  $\text{B}(\text{OMe})_3$  [11].

Indépendamment des travaux précédents, nous avons envisagé le même type de réaction comme moyen d'accès à divers silyl-1-butadiènes (IV). Dans le procédé que nous décrivons (Schéma 1), le dérivé carbonyle en solution dans l'éther est ajouté à la solution de l'anion III à  $-30^\circ\text{C}$ ; le mélange réactionnel obtenu après traitement habituel, i.e., diènes IV plus alcools V, est filtré sur une colonne de gel de silice (éluant pentane) avant distillation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Schéma 1.

SCHEMA 1



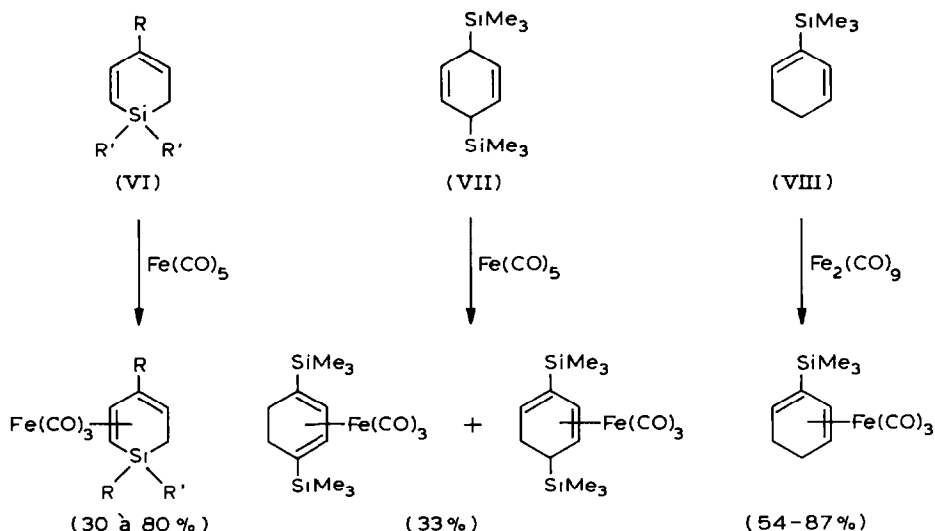
- |  |      |   |      |
|--|------|---|------|
| (1) $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ;  | 45 % | (7) $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ;  | 60 % |
| (2) $\text{R}' = \text{H}$ , $\text{R} = \text{CH}_3$ ;                          | 45 % | (8) $\text{R} = \text{R}' = i\text{-Bu}$ ;  | 65 % |
| (3) $\text{R}' = \text{H}$ , $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ;            | 60 % | (9) $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ;   | 62 % |
| (4) $\text{R}' = \text{H}$ , $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3$ ; | 47 % | (10) $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ;  | 70 % |
| (5) $\text{R}' = \text{H}$ , $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4$ ; | 40 % | (11) $\text{R} = \text{R}' =$  ; | 50 % |
| (6) $\text{R}' = \text{H}$ , $\text{R} = \text{Ph}$ ;                            | 64 % |   |      |

Le bis(triméthylsilyl)-1,3-propényllithium permet donc d'accéder à divers silyl-1-butadiènes par condensation avec les cétones et aldéhydes. Toutefois, les rendements diminuent sensiblement dans le cas des aldéhydes facilement énolisables (réactions 2-5), du fait de la basicité de l'anion III [13]. Dans le cas des cétones, la réaction

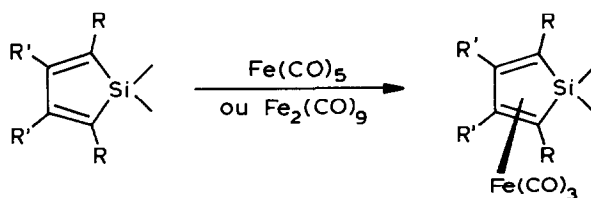
présente une bonne stéréosélectivité; nous obtenons uniquement les diènes (1*E*) avec une constante de couplage de 18 Hz.

*Complexation des silyl-1-butadiènes par les dérivés carbonylés du Fe et Mn ( $Fe(CO)_5$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,  $MeCpMn(CO)_3$ )*

Quelques travaux antérieurs décrivent la complexation de silacyclohexadiènes, VI, VII et VIII, par  $Fe(CO)_5$  ou  $Fe_2(CO)_9$  [12].



La préparation de complexes tricarbonylés des silacyclopentadiènes est également connue [13].

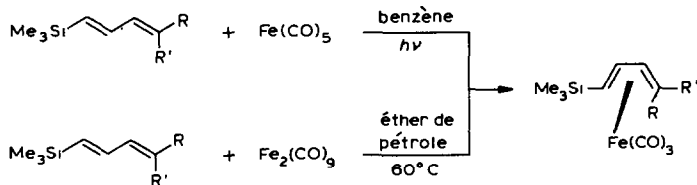


( R = Ph ; R' = Ph ou H )

Cependant, ces travaux n'ont pas été étendus à la synthèse de complexes fer carbonylés de silyldiènes acycliques. La préparation de ces complexes a été réalisée par l'action sur les silyl-1-butadiènes (IV) des deux composés carbonylés du fer,  $Fe(CO)_5$  et  $Fe_2(CO)_9$ . Les réactions entre le fer pentacarbonyle et les dérivés IV ont été faites en solvant benzène sous irradiation UV (lampe haute pression à vapeur de Hg) pendant 8 h.  $Fe_2(CO)_9$  permet d'opérer à reflux de l'éther de pétrole comme solvant. Dans les deux cas, les complexes fer carbonylés sont obtenus avec des rendements compris entre 40 et 80%; ces composés, thermiquement instables, ont été identifiés par leurs spectres RMN, IR et de masse. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

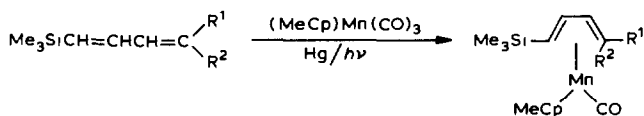
Il faut noter que la réaction avec le triène  $Me_2SiCH=CHCH=CH(CH_2)_4CH=CH_2$  (Tableau 2, réaction 5) conduit uniquement au déplacement de deux ligands CO:

TABLEAU 2



Réaction	R	R'	Formule brute	Rdt (%)	Absorption IR des CO (cm <sup>-1</sup> )	Spectre de masse (m/e)
1	H	H	SiC <sub>10</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>3</sub>	75	2050, 2000, 1970	266 (M <sup>+</sup> ), 238, 210, 182
2	Me	H	SiC <sub>11</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>3</sub>	75	2040, 2000, 1975	280 (M <sup>+</sup> ), 252, 224, 196
3	Me	Me	SiC <sub>12</sub> H <sub>18</sub> FeO <sub>3</sub>	80	2010, 2000, 1975	294 (M <sup>+</sup> ), 266, 238, 210
4	i-Bu	i-Bu	SiC <sub>18</sub> H <sub>30</sub> FeO <sub>3</sub>	40	2020, 1975 (ép.)	378 (M <sup>+</sup> ), 350, 322, 294
5	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub>	SiC <sub>16</sub> H <sub>24</sub> FeO <sub>3</sub>	75	2050, 2000, 1980	348 (M <sup>+</sup> ), 320, 292, 264

TABLEAU 3



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rdt.(%) <sup>a</sup>	IR: ν (CO) (cm <sup>-1</sup> )	Spectre de masse (m/e)
Me	H	55	1900	316 (M <sup>+</sup> ), 288, 154
H	H	60	1900	288 (M <sup>+</sup> ), 260, 126

<sup>a</sup> Produits sensibles à l'air et thermiquement instables.

seul le complexe (diène)Fe(CO)<sub>3</sub> est obtenu, la double liaison terminale restant libre.

Le même type de réaction a été envisagé dans le cas du (méthylcyclopentadiényl)tricarbonylmanganèse (Tableau 3): la réaction conduit au déplacement de deux ligands CO et à la formation du complexe (MeCp)(diène)Mn(CO).

A partir des résultats précédents, il est clair que les silyl-1-butadiènes réagissent facilement avec les complexes carbonylés du Fe [Fe(CO)<sub>5</sub> et Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] et du Mn [(MeCp)Mn(CO)<sub>3</sub>]; les complexes correspondants η<sup>4</sup>-diéniques sont facilement accessibles selon les techniques habituelles utilisées pour les diènes non substitués par un groupement triméthylsilyle. Cette réaction est générale, quelque soit la nature du diène de départ, montrant l'excellente aptitude de ces diènes à complexer les métaux de transition.

### Partie expérimentale:

Les solvants et les produits commerciaux ont été distillés et séchés avant usage. Les produits de départ, i.e., le bis(triméthylsilyl)-1,3-propène (I) et l'anion correspon-

dant, ont été préparés selon des méthodes précédemment décrites [5,8].

Les spectres RMN ont été enregistrés à 60 MHz avec un appareil Varian A60 ou à 90 MHz avec un appareil Varian EM-390, les spectres IR avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257, et les spectres de masse sur un appareil Jéol. Les microanalyses ont été déterminées au Centre de microanalyse du C.N.R.S.

*Activation du bis(triméthylsilyl)-1,3-propène par le fluorure de tétrabutylammonium*

*Procédé général.* A un mélange de fluorure de tétrabutylammonium (52 mg, 0.2 mmol) et de tamis moléculaire 4A (50 mg) dans 10 ml de THF sec est additionnée une solution de dérivé carbonylé RCOR', (4 mmol) et du bis(triméthylsilyl)-1,3-propène (4 mmol, 744 mg) dans 10 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité jusqu'à disparition totale de bis(triméthylsilyl)-1,3-propène (conditions expérimentales: Tableau 1). Après méthanolyse du mélange réactionnel (MeOH/HCl), le solvant est évaporé et le résidu purifié par chromatographie sur couche mince (gel de silice Merck 60F 254; éluant CHCl<sub>3</sub>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>: NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.05 (9H, s), 1-1.2 (3H,d), 2-2.3 (2H,m), 2.4 (1H,s), 3.4-4.5 (1H,s), 5.4-5.8 (1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 5.8-6.4(1H,d des t, *J<sub>E</sub>* 18 Hz); IR (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 3410, 1610; spectre de masse: (*m/e*) 158 (*M*<sup>+</sup>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>CH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>: NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.05 (9H,s), 1-1.5 (13H,m), 2-2.3(2H,m), 2.4 (1H,s), 3.4-4.5(1H,m), 5.4-5.8(1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 5.8-6.4 (1H,d des t, *J<sub>E</sub>* 18 Hz); IR (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 3410, 1610; spectre de masse: *m/e* = 228 (*M*<sup>+</sup>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>CH(OH)Ph: NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.1(9H,s), 2-2.5 (2H,t), 2.5 (1H,s), 3.5-4 (1H,t), 5.3-5.7 (1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 5.7-6.5 (1H,d des t, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 6.8-7.5 (5H,m); IR (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 1615, 3340; spectre de masse: *m/e* = 220 (*M*<sup>+</sup>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.1(9H,s), 1.1 (6H,s), 2-2.3 (2H,d), 2.5 (1H,s), 5.4-5.8(1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 5.8-6.4 (1H,d des t, *J<sub>E</sub>* 18 Hz); IR (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 1615, 3340; spectre de masse: *m/e* = 173 (*M*<sup>+</sup>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>C(OH)(Ph)(CH<sub>3</sub>): NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.1 (9H,s), 1.48 (3H,s), 2.5 (1H,s), 2.7 (2H,d), 5.3-5.7 (1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 5.7-6.5 (1H, d des t, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 6.8-7.5 (5H,m); IR (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 1615, 3340; spectre de masse: *m/e* = 234 (*M*<sup>+</sup>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>C(OH)C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>: NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm); 0.1 (9H,s), 1-1.5 (8H,m), 2.5 (1H,s), 2.7 (2H,d), 5.3-5.7 (1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz); IR (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 1615, 3340; spectre de masse: *m/e* = 198 (*M*<sup>+</sup>).

(*E*)-Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH<sub>2</sub>C(OH)C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>: NMR (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.1 (9H,s), 1-1.8 (10H,m), 2.3 (1H,s), 2.7 (2H,d), 5.3-5.7 (1H,d, *J<sub>E</sub>* 18 Hz), 5.7-6.5 (1H,d des t, *J<sub>E</sub>* 18 Hz); I.R. (CCl<sub>4</sub>, ν cm<sup>-1</sup>): 1615, 3340; spectre de masse: *m/e* = 212 (*M*<sup>+</sup>).

*Synthèse de silyl-1-butadiènes à partir du bis(triméthylsilyl)-1,3-allyllithium*

Le bis(triméthylsilyl)-1,3-allyl lithium (III) est préparé selon la méthode décrite précédemment dans notre laboratoire [5]. Au mélange bis(triméthylsilyl)-1,3-propène (7.44 g, 40 mmol), TMDA (40 mmol) dans l'éther (6 ml) sont ajoutées goutte à goutte 40 mmol d'une solution étherée de n-BuLi (1.2 *M*) à 0°C: le mélange réactionnel est agité 5 h, à température ambiante avant utilisation.

*Réaction du dérivé lithié III avec les aldéhydes et cétones, procédé général.* La

solution étherée du dérivé lithié III (40 mmol) est refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère d'azote. 60 mmol de dérivé carbonyle, cétone ou aldéhyde, sont additionnées goutte à goutte. Après addition, le mélange réactionnel est agité 3 h à température ambiante. Après hydrolyse (solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) et traitement habituel, le résidu brut est élué sur une colonne de gel silice (Merck 70–230 mesh; éluant: pentane). Le diène est séparé par distillation fractionnée.

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ : Rdt. 60%;  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $65^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 0.8 (3H,t), 1.23 (8H,m), 2.01 (2H,m), 5.66–6.66 (3H,m); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1648, 1640; spectre de masse  $m/e$ : 210 ( $M^+$ ).

(*E*)- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_2$ : Rdt. 65%;  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $60^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 0.8 (12H,d), 1.86 (6H,m), 5.56 (1H,d,  $J_E$  18 Hz), 5.8 (1H,d), 6.6 (1H,d des d); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1648, 1600; spectre de masse:  $m/e = 238$  ( $M^+$ ), 223 ( $M - 15^+$ ).

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CHPh}$ : Rdt. 65%;  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $70^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 6.23 (4H,m), 7.3. (5H,m); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1650, 1600; spectre de masse:  $m/e = 202$  ( $M^+$ ), 187, 129, 114, 73.

(*E*)- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{C}_5\text{H}_9$ : Rdt. 70%,  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $65^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1.5 (6H,m), 2.1 (4H,m), 5.43 (1H,d,  $J_E$  18 Hz), 5.6 (1H,d), 6.63 (1H,d des d); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1648, 1600; spectre de masse:  $m/e = 194$  ( $M^+$ ), 175, 121, 73.

(*E*)- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{C}_4\text{H}_8$ : Rdt. 60%;  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $55^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1.6 (4H,m), 2.3 (4H,m), 5.56 (1H,d,  $J_E$  18 Hz), 5.93 (1H,d), 6.6 (1H,d des d); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1650, 1600; spectre de masse:  $m/e = 180$  ( $M^+$ ), 165, 150, 107, 73.

(*E*)- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{C}_9\text{H}_{10}$ : Rdt. 50%;  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $120^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1.8 (2H,m), 2.36–2.66 (4H,m), 6–7 (3H,m), 7.03 (4H,m); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1650, 1600; spectre de masse  $m/e = 242$  ( $M^+$ ), 227, 169, 73.

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ : Rdt. 60%,  $t_{\text{eb}}$  (0.1 mmHg)  $50^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 0.8 (3H,t), 1.43 (4H,m), 2.13 (2H,m), 5 (2H,m), 5.86 (1H,m), 6.83 (1H,d. des d.); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1640, 1600; spectre de masse  $m/e = 208$  ( $M^+$ ), 193, 135, 73.

(*E*)- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ : Rdt. 60%;  $t_{\text{eb}}$  (60 mmHg)  $80^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1.7 (6H,s), 5.33 (1H,d,  $J_E$  18 Hz), 5.7 (1H,d), 6.6 (1H,d.d.); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1648, 1600; spectre de masse  $m/e = 154$  ( $M^+$ ), 139, 124, 81, 73.

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CHMe}$ : Rdt. 45%;  $t_{\text{eb}}$  (23 mmHg)  $50^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.05 (9H,s), 1.75 (3H,d), 5.66–6.5 (4H,m); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1648, 1600; spectre de masse 140 ( $M^+$ ), 73, 67.

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ : Rdt. 45%;  $t_{\text{eb}}$  (35 mmHg)  $85^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.05 (9H,s), 5.46 (5H, m); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1580; spectre de masse  $m/e = 126$  ( $M^+$ ).

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ : Rdt. 40%;  $t_{\text{eb}}$  (35 mmHg)  $113^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1.33 (2H,m), 2 (4H,m), 4.80 (2H,m), 5.5 (4H,m), 6.03 (1H, d des d); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1650, 1650; spectre de masse  $m/e = 194$  ( $M^+$ ), 179, 164, 106, 73.

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ : Rdt. 45%;  $t_{\text{eb}}$  (23 mmHg)  $115^{\circ}\text{C}$ ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 2.5 (4H,m), 2.03 (4H,m), 5 (2H,m), 5.7 (4H,m), 6.7 (1H,m); IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1650, 1580; spectre de masse  $m/e = 208$  ( $M^+$ ), 193, 178, 105, 73.



*Complexation des silyl-1-butadiènes par les dérivés carbonyles du  $Fe[Fe(CO)_5]$  et  $Fe_2(CO)_9$*

$Fe(CO)_5$ . Une solution contenant 0.025 mol de  $Fe(CO)_5$  (4.9 g) et 0.024 mol de silyl-1-butadiène dans 600 ml de benzène sec est irradiée sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) au moyen d'une lampe haute pression à vapeur de Hg (Hanovia 450 W) dans un réacteur en quartz réfrigéré. Après 8 h de réaction, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice Merck 70–230 mesh; éluant: toluène) sous atmosphère d'azote.

$Fe_2(CO)_9$ . Une solution contenant 0.051 mol de silyl-1-butadiène et 0.051 mol (18 g) de  $Fe_2(CO)_9$  dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole (40–65°C) est chauffée à reflux du solvant sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) pendant 5 h. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu est purifié comme précédemment.

Les complexes obtenus sont thermiquement instables et conservés sous azote à –20°C.

$(Me_3SiCH=CHCH=CMe_2)Fe(CO)_3$ : Rdt. 80%; RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1.16(3H,s), 1.5 (3H,s), 2.13 (1H,s), 5.13 (2H,m); IR ( $CCl_4$ ,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2010, 2000, 1975(s); spectre de masse  $m/e$ : 294 ( $M^+$ ), 266, 238, 210, 73.

$(Me_3SiCH=CHCH=CH(CH_2)_4(CH=CH_2)Fe(CO)_3$ : Rdt. 75%; RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.1 (9H,s), 1–2.4(8H, massif), 5–6.4 (7H, massif); IR ( $CCl_4$ ,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2050, 2000, 1980; spectre de masse  $m/e$  = 348 ( $M^+$ ), 320, 292, 264, 73.

$(Me_3SiCH=CHCH=CH_2)Fe(CO)_3$ : Rdt. 75%; IR ( $CCl_4$ ,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2050, 2000, 1970; spectre de masse  $m/e$ : 266 ( $M^+$ ), 238, 210, 182, 73.

$(Me_3SiCH=CHCH=CHCH_3)Fe(CO)_3$ : Rdt. 65%; IR ( $CCl_4$ ,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2040, 2000, 1975; spectre de masse  $m/e$  = 280 ( $M^+$ ), 262, 224, 196, 73

*Complexation des silyl-1-butadiènes avec  $(MeCp)Mn(CO)_3$*

*Procédé général.* Une solution contenant 50 mmol de silyl-1-butadiène, 50 mmol de méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (10.9 g) dans 150 ml d'hexane sous atmosphère d'azote est irradiée au moyen d'une lampe haute pression à vapeur de Hg (Hanovia, 450 W) dans un réacteur en quartz réfrigéré pendant 12 h. La solution est filtrée sous azote. Le solvant est chassé sous vide. Le produit brut est purifié sur colonne (gel de silice Merck 70–230 mesh; éluant: toluène) sous atmosphère d'azote; le produit obtenu est recristallisé dans le pentane (–80°C).

$(Me_3SiCH=CHCH=CMe_2)(MeCp)Mn(CO)$ : Rdt. 40%; IR ( $CCl_4$ ,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1900; spectre de masse  $m/e$  = 316 ( $M^+$ ), 288, 154, 73.

$(Me_3SiCH=CHCH=CH_2)(MeCp)Mn(CO)$ : Rdt. 45%; IR ( $CCl_4$ ,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1900; spectre de masse  $m/e$  = 288, 266, 126, 73.

## Bibliographie

- 1 Par exemple: G. Délérès, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 43; R. Calas, J. Dunogués, C. Biran, F. Piscioti et B. Arreguy, *ibid.*, 85 (1975) 149; J. Dunogués, R. Calas et N. Ardoin, *ibid.*, 43 (1972) 127; J.-P. Pillot, G. Deleris, J. Dunogués et R. Calas, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3397; M. Laguerre, J. Dunogués et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 831.
- 2 T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, (1979) 761; E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths Monographs in Chemistry Engineering, Butterworths, London, 1981.
- 3 A. Hosomi, A. Shirahata et H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3043.
- 4 T.K. Sarkar et N.H. Andersen, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3513; B.M. Trost et J.E. Vincent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5680.

- 5 R. Corriu, J. Massé et D. Samat, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 71; R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, D. Leclercq et D. Samat, *ibid.*, 144 (1978) 155.
- 6 D. Ayalon-Chass, E. Ehlinger et P. Magnus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 772; E. Ehlinger et P. Magnus, *ibid.*, (1979) 421; *Tetrahedron Lett.*, (1980) 11; *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5004.
- 7 P.W.K. Lau et T.H. Chan, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2383.
- 8 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 279.
- 9 K. Yamamoto, M. Ohta et J. Tsuji, *Chem. Lett.*, (1979) 713.
- 10 M.J. Carter, I. Fleming et A. Percival, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1981) 2415.
- 11 T.H. Chan et J. Sheng Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 969.
- 12 M. Keil et F. Effenberger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1103; G. Märkl, C. Soper, P. Hofmeister et H. Baier, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 305; L.A. Paquette et R.G. Daniels, *Organometallics*, 1 (1982) 757.
- 13 A. Laporterie, M. Houghmane et J. Dubac, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C12; G.T. Burns, E. Colomer et R. Corriu, *Organometallics*, soumis à publication.