

Preliminary communication

LE BIS(TRIMETHYLSILYLALLYL)-1,3 PROPENE COMME PRECURSEUR DU BIS[η^3 -(TRIMETHYLSILYL-1-ALLYL)CHLOROPALLADIUM], SYNTHÈSE DE VINYLSILANES FONCTIONNALISÉS (*E*)*

R.J.P. CORRIU, N. ESCUDIÉ et C. GUERIN

Laboratoire des organométalliques associé au C.N.R.S. No. 349, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-cédex (France)

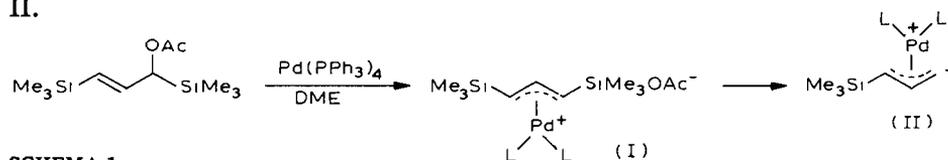
(Reçu le 31 janvier 1984)

Summary

Treatment of the 1,3-bis(trimethylsilyl)propene by Li_2PdCl_4 (1 equiv.) in methanol affords the bis[η^3 -(1-trimethylsilylallyl)chloropalladium] complex. Alkylation of this derivative with sodium malonates leads to (*E*)-vinylsilanes.

La formation de complexes π -allyliques du palladium à partir des oléfines est une réaction bien connue [1]; elle a fait l'objet de nombreuses applications en synthèse organique [1,2].

La réaction de PdCl_2 avec les vinylsilanes a été décrite; elle conduit à la coupure de la liaison Si—carbone avec la formation d'un complexe σ du palladium et de Me_3SiCl [3,4]. Li_2PdCl_4 , en solvant hydroxylé, permet la rupture de la liaison Si—allyle de l'allyltriméthylsilane avec formation du complexe π -allylique [η^3 -(C_3H_5) PdCl_2] [5]; Kumada et al. ont mis à profit cette réaction pour accéder à des complexes π -allyliques optiquement actifs [6]. Enfin, Trost et al. dans un travail récent [7], ont mis en évidence l'intervention d'un intermédiaire π -allylique disilicié, I (Schéma 1), qui évolue, par désilylation en II.

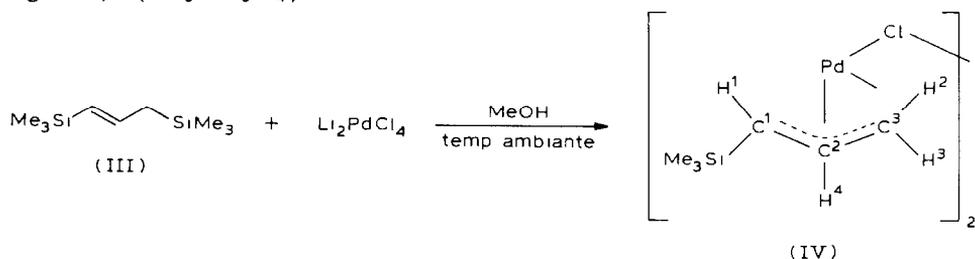


SCHEMA 1

*This paper is dedicated to Professor Kumada because of his dynamism and creativity. He contributed basically to the development of organosilicon chemistry and he extended it largely towards the other fields of chemistry.

Le bis(triméthylsilyl)-1,3-propène (III, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) est facilement accessible à partir de l'alcool allylique par double silylation réductrice, selon une méthode précédemment développée par Calas et al. [8]. Il peut donc constituer un précurseur de synthèse intéressant, puisque facilement accessible; nous avons envisagé son activation par le tétrachloropalladate de lithium comme voie d'accès à des vinylsilanes fonctionnalisés.

Traité par un équivalent de Li_2PdCl_4 dans le méthanol, III conduit à la formation d'un complexe cristallisé, jaune, stable à la température ambiante et à l'air; le composé obtenu fond à $130\text{--}140^\circ\text{C}$ avec décomposition. Les caractéristiques spectrales RMN, ^1H et ^{13}C , et analytiques sont en accord avec la formation du complexe π -allylique $[\eta^3\text{-(Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_4)\text{PdCl}]_2$ (IV). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1; nous donnons en particulier, les caractéristiques spectrales de l'allyltriméthylsilane à titre de comparaison avec celles du ligand $\eta^3\text{-(Me}_3\text{SiC}_3\text{H}_4)$.



Composé IV. Spectre de masse: (m/e): 509 (M^+), 436 ($M - \text{SiMe}_3$) $^{+}$, 363 ($M - 2\text{SiMe}_3$) $^{+}$, 327.5 ($M - 2\text{SiMe}_3 - \text{Cl}$) $_3^+$. Analyse élémentaire: Trouvé: C, 27.57; H, 4.96. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Si}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ calc.: C, 28.24; H, 5.10%.

RMN ^1H . (δ , ppm/TMS) (CCl_4):

	H ¹	H ²	H ³	H ⁴
	0.03 (s)	1.46 (d)	4.57-5.77 (m)	
(IV)	2.93 (d)	3.06 (dd)	4.02 (dd)	5.17 (m)

RMN ^{13}C (δ , ppm/TMS) (CDCl_3):

	C ¹	C ²	C ³
	24.776	112.748	135.334
(IV)	65.202	78.031	115.727

Mode opératoire

A 12 mmol de Li_2PdCl_4 en solution dans 100 cm^3 de méthanol anhydre, sont additionnées 12 mmol de $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ (2.33 g) dissoutes dans 20 cm^3 de méthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 10 h sous fort courant d'azote, puis versé sur 100 cm^3 d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est extraite à l'éther et lavée à l'eau jusqu'à neutralité. Le solvant est chassé sous vide et le produit jaune obtenu recristallisé dans le pentane.

La réaction du complexe IV avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle en excès à température ambiante pendant 5 h, en solvant THF, conduit au vinylsilane-(*E*) (V), avec un rendement de 50%; les produits d'alkylation normaux sont de même obtenus avec l'acétylacétate d'éthyle ou l'acétylacétone (Tabl. 1);

TABLEAU 1

Nucléophile	Produits	Temps de réaction (h)	Rdt. (%)
$\text{IV} + \text{Na}^+\text{CH}^- \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{array} \longrightarrow \text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{array}$ (V) - (E)			
$\text{Na}^+\text{CH}^-(\text{CO}_2\text{Et})_2$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2\text{Et} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	5	50
$\text{Na}^+\text{CH}^-(\text{COCH}_3)_2$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{COCH}_3 \end{array}$	10	70
$\text{Na}^+\text{CH}^- \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COCH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	9	80

Les vinylsilanes sont des intermédiaires de synthèse intéressants [9]. La réaction que nous décrivons permet d'accéder facilement à de tels composés; la réaction est régio- et stéréosélective, conduisant préférentiellement aux vinylsilanes-(*E*). De nouvelles études sont actuellement en cours.

Bibliographie

- 1 J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 144; B.M. Trost, *Tetrahedron*, 33 (1977) 2615; *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 385.
- 2 J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds, Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, Vol. 10, Springer Verlag, Berlin, 1980, p. 2.
- 3 W.P. Weber, R.A. Felix, A.X. Willard et K.E. Koenig, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1971) 4701; K. Yamamoto, K. Shinohara, T. Ohuchi et M. Kumada, *ibid.*, 13 (1974) 1153.
- 4 I.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, H.N. Safoyan, M.E. Vol'pin et I.I. Moiseev, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C23; I.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, E.I. Mysov et M.E. Vol'pin, *ibid.*, 72 (1974) 163.
- 5 J.M. Kliegman, *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) 73.
- 6 T. Hayashi, M. Konishi et M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 736.
- 7 B.M. Trost et C.R. Self, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5942.
- 8 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 279.
- 9 I. Fleming et T.H. Chan, *Synthesis*, (1979) 761.