

REACTIONS DE TYPE FRIEDEL–CRAFTS DE COMPLEXES DE TRIALKYLSILYL-2 BUTADIENES FER-TRICARBONYLE. DOUBLES ACYLATIONS D'UNE MEME UNITE DIENIQUE COMPLEXEE

M. FRANCK-NEUMANN, M. SEDRATI et M. MOKHI

*Unité Associée au CNRS No. 466, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal,
67008 - Strasbourg (France)*

(Reçu le 28 novembre 1986)

Summary

Friedel–Crafts acylation of 2-silylated butadieneiron tricarbonyl complexes leads solely to terminal *cis*-dienone complexes. After *cis*–*trans* isomerization, a second *endo*-acylation occurs at the unsubstituted terminal carbon, thus permitting the unprecedented 1,4-diacylation of the same complexed diene unit.

Résumé

Dans les conditions de la réaction de Friedel–Crafts les complexes fer-tri-carbonylés de butadiènes silylés en position 2 sont exclusivement *endo*-acylés aux positions terminales. Les complexes de *cis*-diénones ainsi obtenus peuvent être *endo*-acylés une deuxième fois en position terminale, après isomérisation en complexes de *trans*-diénones, réalisant ainsi la diacylation en 1,4 d'une même unité diénique complexée.

L'acylation de complexes butadiéniques est une réaction bien étudiée tant sur le plan mécanistique que sur celui de sa généralité. Pourtant, les applications en synthèse organique de cette réaction restent limitées. Une cause de cet état de chose peut provenir du fait que cette réaction n'est efficace qu'avec des butadiènes substitués par des groupes alkyles et certains groupes aryles. Ainsi par exemple, dans les conditions acylantes de la réaction de Friedel–Crafts, les complexes butadiéniques substitués en position 2 par un groupe méthoxyle ou acétoxyle réagissent mal tandis que les complexes analogues substitués en position 1 sont détruits [1].

Nous nous sommes alors proposés d'étudier l'acylation de complexes diéniques dont un substituant est lié à l'entité diénique par un hétéroatome autre que l'oxygène. Un cas particulièrement intéressant nous semblait être celui des dérivés silylés, car le silicium pouvait influencer le déroulement de la réaction d'acylation

soit en orientant celle-ci (effet β), soit en étant à l'origine de réactions de type *ipso*-substitution [2].

Nous présentons ici les résultats obtenus lors de l'acylation de complexes butadiéniques silylés en position 2 [3], les complexes silylés en position 1 faisant l'objet d'une étude séparée qui sera publiée ultérieurement.

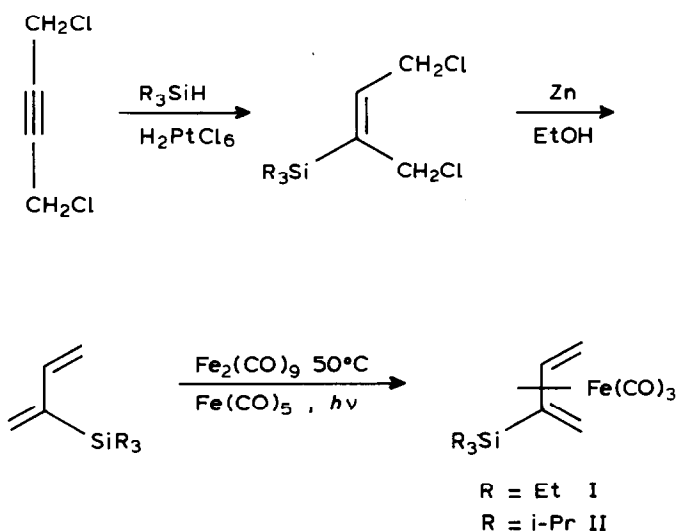
Résultats

Le complexe I du triéthylsilyl-2 butadiène est quasi-quantitativement obtenu en faisant réagir dans le benzène ce diène [4], soit avec le difer enneacarbonyle (98% de rendement après filtration sur silice), soit avec le fer pentacarbonyle sous irradiation ultra-violette (95%). Le complexe triisopropylsilylé II est obtenu de façon analogue, au départ du dichloro-1,4 butyne-2 par réactions d'hydrosilylation (50%), deshalogénéation (81%) et complexation (87%) (Schéma 1).

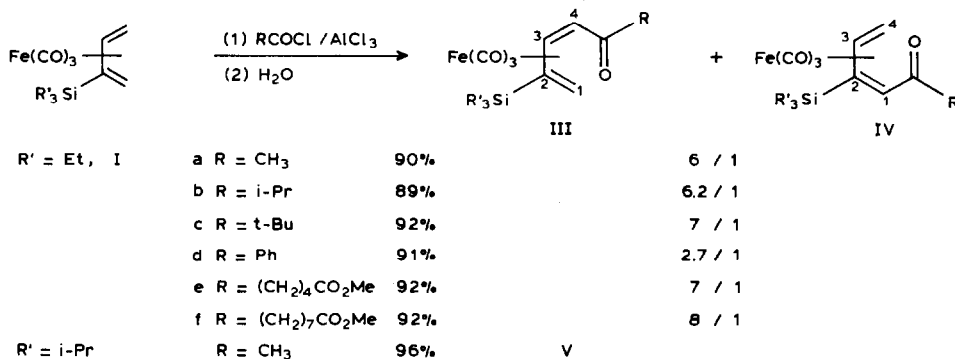
(1) Monoacylation

Le complexe I conduit dans les conditions acylantes de Friedel-Crafts à des mélanges de deux types de complexes de *cis*-diénones, IIIa-IIIc et IVa-IVf isolés avec d'excellents rendements, avoisinant 90%, après hydrolyse (Schéma 2). Pour les cas a-d le complexe I est acylé par le réactif de Perrier [5] (mélange stoechiométrique de chlorure d'acide et de chlorure d'aluminium) en léger excès tandis qu'un net excès de chlorure d'aluminium par rapport au chlorure d'acide est nécessaire lorsque le substituant à introduire porte un reste ester (cas e,f). La réaction est effectuée entre 0 et 20 °C sauf dans le cas c où la température initiale du mélange est abaissée à -78 °C afin d'éviter la décarbonylation du cation pivaloyle.

Les complexes de *cis*-diénones III et IV sont très difficilement séparables par chromatographie sur colonne de silice (sauf cas c); néanmoins les deux complexes



SCHEMA 1. Synthèse des complexes I (R = Et) et II (R = i-Pr).



SCHEMA 2. Monoacylation des complexes I et II.

IIIa et IVa ont pu être séparés par chromatographie liquide à haute performance et ainsi entièrement caractérisés. Ils résultent tous deux de l'*endo* acylation en positions terminales de l'entité diénique complexée.

En RMN ^{*}, les protons H(3) des complexes IIIa et IVa montrent un déplacement chimique respectivement de 4.86 ppm et 5.36 ppm. Dans le premier cas une constante de couplage de 6.5 Hz caractéristique d'un couplage *cis* en série complexée est observée, alors que pour le deuxième complexe, IVa, le signal de ce proton présente deux constantes de couplage, respectivement de 9.6 Hz (couplage *trans*) et 7.7 Hz (couplage *cis*). Les déplacements chimiques des protons H(1) ou H(4) en α de la fonction cétonique, respectivement de 2.86 et 3.01 ppm indiquent que ces protons situés en position *exo* ^{**}, position la moins blindée par le métal, et donc que l'acétyle est en position *endo* (*cis*-diénone).

Le complexe II a été acylé dans les mêmes conditions d'acétylation que son homologue I. On n'observe, cette fois-ci, qu'un seul produit d'acylation, V, isolé avec un excellent rendement (Schéma 2).

La littérature mentionne explicitement la totale inertie de l'acétyl-1 butadiène fer-tricarbonyle vis-à-vis d'une deuxième acylation [1]. Les complexes III et IV portant un substituant silylé pouvant éventuellement être le siège d'une *ipso*-substitution, nous les avons soumis une nouvelle fois aux conditions de la réaction de Friedel-Crafts.

Le mélange des complexes IIIa et IVa, en présence d'un excès de réactif de Perrier (AcCl/AlCl₃) pendant deux heures à température ambiante puis cinq heures au reflux de chlorure de méthylène, fournit après hydrolyse un mélange de quatre complexes. Il s'agit des deux complexes isomérisés VIa et VIIa ainsi que de deux nouveaux complexes, VIIIa et IXa (la structure de ces complexes est indiquée dans le Schéma 5).

* Pour des raisons d'homogénéité et de simplicité, nous garderons tout au long de cet article la numérotation des carbones correspondants en fait à celle des produits de départ, c'est-à-dire les silyl-2 butadiènes.

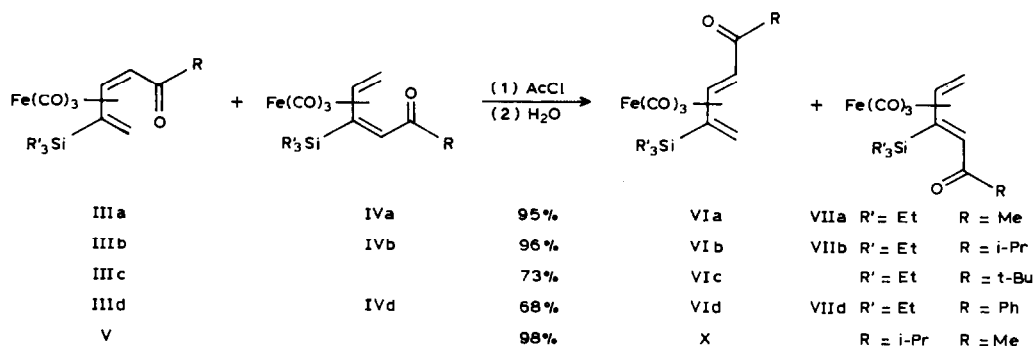
** Nous utiliserons dans ce mémoire les qualificatifs *exo* et *endo* pour les protons situés aux extrémités diéniques. Cette notation nous semble en effet la plus parlante pour décrire un site extérieur ou intérieur par rapport à l'arrangement cisaïde du ligand.

Les spectres de RMN des complexes VIa et VIIa montrent en effet que ce sont toujours des produits monoacylés, de *trans*-diénones maintenant. Le proton H(3) de VIa est déblindé de presque 1 ppm par rapport au proton correspondant de l'isomère *cis*-diénique IIIa (5.80 au lieu de 4.86 ppm) et présente un couplage *trans* de 8.2 Hz. Le proton H(1) de VIIa est au contraire blindé de 2 ppm par rapport au proton H(1) du complexe IVa (0.8–1.1 ppm au lieu de 3.01 ppm), le proton H(3) présentant toujours deux constantes de couplage de 9.2 et 7.1 Hz.

Les complexes VIa et VIIa sont présents dans un rapport d'environ 6/1 tout comme les complexes IIIa et IVa de départ et les deux autres produits de réaction VIIIa et IXa. A notre surprise, ces derniers se sont révélés être des produits diacylés en position 1 et 4, respectivement *E,Z* (VIIIa) et *Z,E* (IXa) possédant toujours le substituant triéthylsilyle en position 2*.

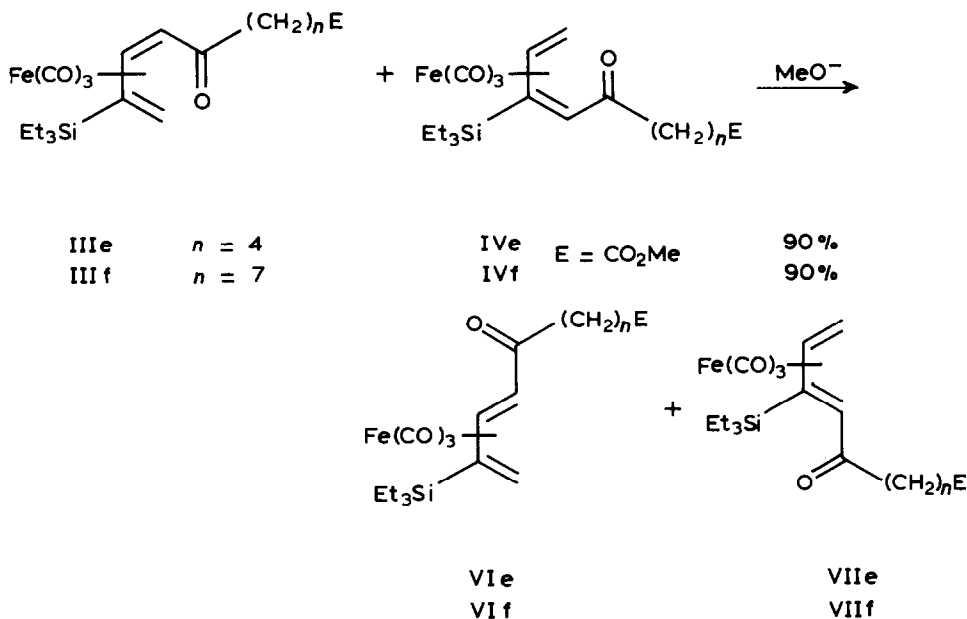
En RMN, le proton H(3) du composé VIIIa à 5.93 ppm est déblindé par rapport au proton H(3) du complexe IXa (5.27 ppm) et présente un couplage *trans* de 8.3 Hz alors que le proton H(3) de IXa montre un couplage *cis* de 6.5 Hz. Le proton H(4) du complexe VIIIa (2.28 ppm) est blindé de 1 ppm par rapport au proton correspondant du produit IXa (3.26 ppm). Ce blindage est inversé pour le proton H(1) dont le déplacement chimique passe de 3.17 ppm pour le complexe VIIIa à 2.23 ppm pour le complexe de IXa. Les composés VIIa et IXa présentent en plus en RMN la particularité d'un chevauchement des signaux des protons des groupes méthylènes et méthyles de la partie triéthylsilyle (triplets et quartets) qui ne forment qu'un seul massif entre 0.8 et 1.1 ppm probablement par suite du déblindage des protons méthyléniques dû à la proximité du substituant cétonique *cis*.

Si le rendement global de la réaction précédemment décrite est presque quantitatif, le taux de conversion en produits bis-acylés n'est, lui, que de 52%. Vu la stéréochimie particulière et les rapports entre les complexes VIa et VIIa d'une part, VIIIa et IXa d'autre part, nous avons supposé que ces derniers résultaient de la réaction de bis-acylation des complexes préalablement isomérisés. Afin de vérifier cette hypothèse et d'améliorer le rendement, l'isomérisation des complexes de *cis*-diénones III et IV a d'abord été affectuée. Nous avons ensuite optimisé les conditions réactionnelles de la réaction de bis-acylation sur les complexes VI et VII séparés.



SCHEMA 3. Isomérisation dans le chlorure d'acétyle.

* Les notations *E* et *Z* sont basées uniquement sur le système carboné, en faisant donc abstraction du substituant silylé.



SCHEMA 4. Isomérisation par le méthylate de sodium.

(2) Isomérisation

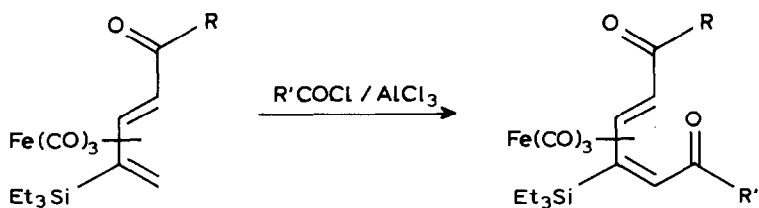
L'isomérisation des complexes de *cis*-diénones en complexes de *trans*-diénones a été réalisée selon deux méthodes. La première méthode résulte d'une observation effectuée au Laboratoire lors de l'acylation du diméthyl-2,3 butadiène fer-tricarbonyle [6]. Elle consiste en une simple dissolution des complexes dans le chlorure d'acétyle à 20 °C (l'avancement de la réaction étant contrôlé par chromatoplaque) suivie de traitement par l'eau glacée et extraction (Schéma 3).

Lorsque le substituant acyle du complexe à isomériser porte un groupe ester, cette méthode s'avère insuffisante pour une isomérisation *cis-trans* totale et nous avons alors eu recours à une méthode de la littérature [7] qui consiste à traiter les complexes par le méthylate de sodium dans le méthanol (Schéma 4).

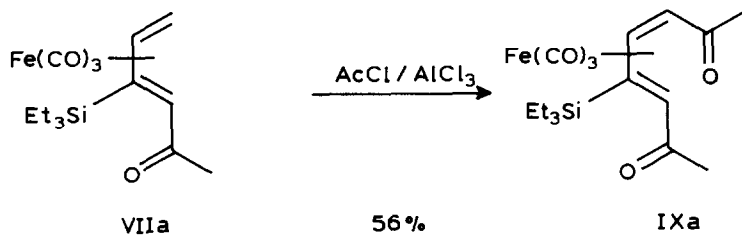
Contrairement aux complexes de *cis*-diénones, les mélanges des complexes de *trans*-diénones, sont facilement séparables par chromatographie sur colonne de silice. Tous les complexes VI, VII et X ont ainsi pu être caractérisés individuellement.

(3) Bis-acylation

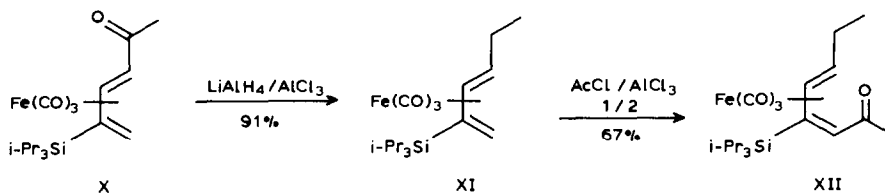
Si la première acylation des complexes I et II s'effectue avec un mélange stoechiométrique de chlorure d'acide monofonctionnel et de chlorure d'aluminium (réactif de Perrier) en léger excès par rapport au complexe, à 0 °C, en un temps relativement court (environ une demi-heure), la deuxième acylation requiert un excès de chlorure d'aluminium, une température plus élevée et un temps plus long. En fait les meilleurs résultats sont obtenus lorsque pour un équivalent de complexe VI ou VII on utilise 1.5 à 2 équivalents de chlorure d'acide et 3 à 4 équivalents de chlorure d'aluminium, la réaction étant conduite à 20 °C pendant 15 à 20 h.



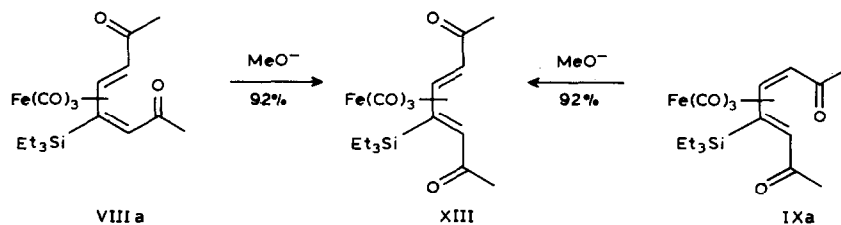
R = CH ₃	VIa	88 %	VIIIa	R' = CH ₃
R = CH ₃	VIa	50 %	VIIIg	R' = i-Pr
R = CH ₃	VIa	76 %	VIIIh	R' = (CH ₂) ₄ CO ₂ Me
R = i-Pr	VIb	40 %	VIIIb	R' = CH ₃
R = t-Bu	VIc	32 %	VIIIc	R' = CH ₃
R = Ph	VI d	55 %	VIII d	R' = CH ₃
R = (CH ₂) ₄ CO ₂ Me	VIe	90 %	VIII e	R' = CH ₃
R = (CH ₂) ₇ CO ₂ Me	VI f	90 %	VIII f	R' = Et



SCHEMA 5. Réactions de bis-acylation.



SCHEMA 6. Réduction puis acylation du complexe X.



SCHEMA 7. Isomérisation des complexes VIII et IX par le méthylate de sodium.

Lorsque le substituant acyle déjà en place ou à introduire porte en plus un reste ester, on remarque qu'un équivalent supplémentaire de chlorure d'aluminium est nécessaire pour que la réaction soit efficace (Schéma 5).

Le complexe X ne réagit pas dans nos conditions de bis-acylation et est récupéré quantitativement à la fin de la réaction. Le substituant acyle peut néanmoins être introduit en position 1 en employant des conditions plus dures d'acylation après avoir réduit le complex X par les alanes c'est-à-dire après transformation du groupe acétyle en groupe éthyle (Schéma 6).

Lorsque la 2ème réaction d'acylation conduit effectivement à des complexes bis-acylés, ceux-ci présentent un enchaînement diénique de stéréochimie *E,Z* bien déterminée résultant de l'introduction strictement *endo* du deuxième groupe acyle. Remarquons que les complexes bis-acylés peuvent facilement être isomérisés en dérivés *E,E* correspondants par le méthylate de sodium comme c'est par exemple le cas pour les complexes VIIIa et IXa, tous deux isomérisés en complexe XIII (Schéma 7).

Discussion

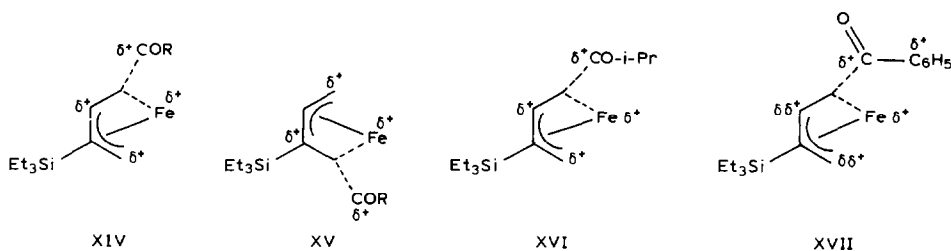
L'acylation selon Friedel-Crafts de diènes ou de polyènes complexés par des métaux de transition est une réaction familière en chimie organométallique. Les ligands acylés avec succès incluent aussi bien de simple diènes-1,3 [8] que des allènes [9], le cyclobutadiène [10], des polyènes cycliques [11] et même le triméthylène-méthane [12].

L'acylation de complexes diéniques de fer tricarbonyle par le réactif de Perrier ($\text{RCOCl}/\text{AlCl}_3$) donne en général, avec de bons rendements, des diénones complexées. Cette réaction est régiosélective et ne conduit qu'à l'acylation des carbones terminaux de l'entité diénique, si ces carbones ne sont toutefois pas déjà substitués. Le produit de la réaction est un complexe de *cis*-diénone isolable dans cette configuration en prenant des précautions lors de l'hydrolyse du mélange réactionnel [1].

La réactivité relative de quelques complexes diéniques différemment substitués à été déterminée [13]. De cette étude, il ressort que les effets de substituants sont beaucoup plus faibles que ceux des mêmes substituants lors de l'acylation de composés aromatiques [14]. Les seuls effets vraiment marquants signalés sont la diminution de la réactivité intrinsèque d'un carbone terminal lorsqu'il est substitué par un groupe alkyle ou aryle et l'inhibition totale de toute acylation si l'un des carbones terminaux porte déjà un reste acyle.

Le mécanisme de la réaction a été élucidé grâce à l'étude spectroscopique par RMN et IR d'un intermédiaire réactionnel primaire [8b] doublée de sa détermination de structure aux rayons X après échange anionique [15]. L'intermédiaire est un complexe π -allylique dans lequel l'atome de fer est coordonné à l'oxygène du groupe acyle par donation d'un doublet électronique libre. De ce fait, le groupe acyle est introduit en *endo* dans la molécule, c'est-à-dire par la face "métallique" du plan défini par l'entité diénique [16]. Après hydrolyse, on retrouve donc normalement un complexe de *cis*-diénone.

Le fait qu'on observe pas d'acylation en position 2 ou 3 a été mis au compte de la différence de stabilité entre un complexe cationique π -allylique et un complexe cationique δ - π lié " π -homoallylique" [1]. Signalons cependant que l'existence d'un



SCHEMA 8. Etats de transition.

tel complexe cationique π -homoallylique a été envisagée lors d'une réaction de formylation. Il s'agissait toutefois d'un complexe norbornadiénique [17], donc de géométrie au départ déjà très différente. Ces considérations énergétiques sont également valables pour expliquer, après coup, que nous n'observons pas d'*ipso*-substitution au départ des complexes I et II. En effet, celle-ci conduirait également à un intermédiaire cationique de type π -homoallylique moins stable que l'intermédiaire π -allylique résultant de l'addition électrophile en position terminale.

Les rapports entre les complexes III et IV obtenus lors de l'acylation du complexe I sont remarquables; en effet, ce rapport n'est que de 2/1 pour les complexes correspondants obtenus par acétylation du complexe fer-tricarbonylé de l'isoprène [1]. Le substituant triéthylsilyle est responsable de cette différence vraisemblablement par la conjugaison d'effets électroniques et stériques. Si l'on considère, en effet, dans les deux états de transition XIV et XV, la localisation des charges partielles positives sur le squelette carboné, on voit que la présence du silicium qui stabilise une charge positive située sur un carbone en β devrait favoriser l'intermédiaire XIV conduisant au complexe III qui est effectivement majeur (Schéma 8).

Des tels effets électroniques peuvent également être invoqués pour expliquer la différence entre les rapports des complexes III et IV obtenus après benzylation (III d/IV d 2.7/1) et acylation par le chlorure d'isobutyryle par exemple (III b/IV b 6.2/1), comme le montre la considération des états de transition XVI et XVII menant aux complexes majeurs, respectivement III b et III d (Schéma 8). Dans le cas de l'acylation par le chlorure de benzoyle, la charge positive du cation acylium étant partiellement délocalisée sur le noyau aromatique, on peut considérer que la densité de charge sur les carbones terminaux de l'entité π -allylique intermédiaire diminue, ce qui amoindrit la stabilisation par effet β du silicium. Celle-ci devrait au contraire être à nouveau importante dans le cas de l'acylation par le chlorure d'isobutyryle et c'est ce qui est effectivement observé.

L'encombrement stérique du groupe trialkylsilyle doit également être mis en cause pour expliquer la distribution observée, soit lors de l'approche des réactants en jouant donc sur les niveaux énergétiques des états de transition, soit en imposant des contraintes stériques différentes aux deux complexes cationiques intermédiaires. En effet lorsque l'encombrement stérique au niveau de l'atome de silicium change, la distribution en produits d'acylation change aussi. L'acétylation régiosélective dans le cas du complexe triéthylsilylé I (III a/IV a 6/1) devient ainsi régiospécifique dans le cas du complexe triisopropylsilylé II plus encombré.

L'isomérisation *cis-trans* des complexes fer-tricarbonylés de diénones, sous l'influence d'acides ou de bases a été rapportée pour la première fois par Greaves et al.

[8b]. Plus récemment, Graf et Lillya ont élucidé le rôle que jouait cette isomérisation lors de la phase d'hydrolyse de la réaction d'acylation de divers complexes butadiéniques de fer-tricarbonyle [1]. Une étude mécanistique de ces réactions d'isomérisation acido- et baso-catalysées a été effectuée [7]. De Puy et ses collaborateurs ont également rapporté des isomérisations thermiques [18] qui semblent apparemment être accélérées par le difer-enneacarbonyle [19]. La méthode d'isomérisation développée ici est une réaction rapide, simple à mettre en oeuvre et applicable à de nombreux complexes de *cis*-diénones, pas nécessairement silylés. Elle est cependant limitée aux complexes monoacylés non fonctionnalisés par ailleurs. Elle n'est, par exemple, pas adaptée aux complexes IIIe, IIIf, IVe et IVf portant une fonction ester ou aux complexes bis-acylés VIII et IX.

La possibilité de pouvoir acyler deux fois des complexes butadiéniques, ici silylés, est à notre connaissance une nouvelle réaction. En optimisant les conditions réactionnelles, nous avons obtenu avec de bons, voire d'excellents rendements, des produits bis-acylés, les rendements semblant dépendre de l'environnement des fonctions cétoniques. Si l'on essaie de corrélérer les rendements de l'acétylation avec la taille des substituants introduits en première acylation (complexe VI majeur), on constate une diminution du rendement lorsque l'encombrement stérique augmente (VIIIa, R = Me, 88%; VIIIId, R = C₆H₅, 55%; VIIIb, R = *i*-Pr, 40% et VIIIc, R = *t*-Bu, 32%). De même, les rendements diminuent lorsque la taille de l'acylium introduit en second lieu augmente, ceci étant illustré par l'acylation du complexe VIa (VIIIa, R' = Me, 88%; VIIIg, R' = *i*-Pr, 50%). L'environnement stérique au niveau de l'atome de silicium joue, quant à lui, un rôle extrêmement important, le complexe X ne réagissant pas dans nos conditions de bis-acylation. L'absence de réactivité du complexe monoacylé X s'explique donc par la conjugaison de deux effets désactivants: un effet stérique au niveau du substituant triisopropylsilyle et un effet électronique dû au groupe acyle introduit lors de la première réaction de Friedel-Crafts. Le rôle de l'encombrement stérique est donc très important que ce soit au niveau du substituant trialkylsilylé, de celui du cation acylium ou de celui du substituant acyle déjà en place. D'excellents rendements sont en tous cas obtenus en présence d'enchaînements carbonés linéaires de type COCH₂R qui peuvent d'ailleurs s'accomoder de groupes fonctionnels tels les esters.

Les complexes diéniques diacylés obtenus conduisent par décomplexation oxydante à des diènes diacylés-1,4 transformables en dérivés furanniques, ou par photodécomplexation réductrice à des acyl-2 cyclopentène-3 ols silylés [20]. La réaction de bis-acylation offre donc des possibilités nouvelles pour la préparation de molécules organiques de ces types et ceci d'autant plus qu'en fait elle ne dépend pas de la présence d'un substituant silylé comme nous l'avons constaté ultérieurement, mais qu'elle semble être générale [20].

Partie expérimentale

Indications générales

Les spectres IR (Tableau 1) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-177 et calibrés avec la bande à 1601 cm⁻¹ d'un film de polystyrène. Les spectres de RMN (Tableau 2) ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP-200 SY; le solvant est en général le deutériochloroforme; les déplacements chimiques sont mesurés en ppm par rapport au TMS. Les points de fusion ont été mesurés au

TABLEAU 1
SPECTRES IR ET ANALYSES

Composé (P.F.)	IR ν (cm^{-1})	Analyse Trouvé (calc.)(%)	
		C	H
I	2055 1985 1975	50.6 (50.66)	6.7 (6.54)
II	2050 1985 1972	54.6 (54.86)	7.7 (7.48)
IIIa	2060 1995 1985 1675	51.2 (51.43)	6.3 (6.33)
IIIb	2055 1992 1980 1675	54.2 (53.97)	7.1 (6.93)
IIIc	2055 1992 1982 1657	55.4 (55.10)	7.3 (7.19)
IVa	2060 1992 1985 1670	51.4 (51.43)	6.1 (6.33)
IVb	2055 1992 1982 1665	54.2 (53.97)	7.0 (6.93)
IVc	2060 1995 1985 1652	54.9 (55.10)	7.4 (7.19)
IIIId + IVd	2060 1993 1980 1643	58.4 (58.26)	6.0 (5.87)
IIIe + IVe	2050 1992 1983 1740 1670	53.0 (53.33)	6.7 (6.71)
IIIIf + IVf	2050 1990 1980 1740 1675	56.2 (56.09)	7.3 (7.37)
V	2060 1995 1985 1675	55.4 (55.10)	7.4 (7.19)
VIa	2060 2000 1985 1682	51.2 (51.43)	6.3 (6.29)
VIb	2060 1997 1985 1675 1668	54.0 (53.97)	7.1 (6.93)
VIc	2057 1997 1982 1712	55.0 (55.10)	7.4 (7.19)
VIId (69–70 °C)	2060 2000 1985 1652	58.5 (58.26)	5.9 (5.87)
VIe	2055 1997 1985 1740 1680	53.4 (53.33)	6.5 (6.71)
VIf	2060 2000 1985 1740 1682	56.3 (56.09)	7.4 (7.37)
VIIa	2065 2005 1990 1680	51.3 (51.43)	6.2 (6.33)
VIIb	2060 2000 1985 1675	54.0 (53.97)	7.1 (6.93)
VIIId	2060 2000 1987 1650	58.5 (58.26)	6.0 (5.87)
VIIe	2050 2000 1985 1745 1680	53.3 (53.33)	6.6 (6.71)
VIIIf	2060 2000 1985 1742 1680	55.9 (56.09)	7.4 (7.37)
VIIIa	2065 2005 1995 1690 1670	52.2 (52.05)	6.3 (6.17)
VIIIb (45–46 °C)	2060 2005 1992 1665	54.4 (54.29)	6.5 (6.71)
VIIIc	2060 2005 1992 1665	55.4 (55.30)	7.2 (6.96)

TABLEAU 1 (continué)

Composé (P.F.)	IR ν (cm^{-1})	Analyse Trouvé (calc.)(%)	
		C	H
VIII d	2060 2010 1995 1665 1652	58.3 (58.15)	5.9 (5.77)
VIII e	2065 2005 1995 1742 1685 1670	53.8 (53.66)	6.6 (6.55)
VIII f	2060 2005 1990 1740 1670	57.1 (56.93)	7.5 (7.35)
VIII g (45 ° C)	2065 2005 1992 1685 1667	54.4 (54.29)	6.6 (6.71)
VIII h	2060 1992 1740 1685 1667	53.7 (53.66)	6.7 (6.55)
IX a	2065 2005 1995 1677	52.1 (52.05)	6.1 (6.17)
X	2060 1995 1983 1682	55.1 (55.10)	7.4 (7.19)
XI	2040 1980 1965	57.4 (57.14)	8.1 (7.99)
XII (47–48 ° C)	2050 1985 1977 1665	57.4 (57.14)	7.7 (7.67)
XIII	2070 2015 2005 1682	52.1 (52.05)	6.3 (6.17)

microscope à platine chauffante Reichert. Les microanalyses ont été effectuées par le Service du Département de Chimie de l'Université à Strasbourg. Les chromatographies sur couches minces sont faites sur plaques de gel de silice Merck. Les séparations par chromatographie sur colonnes d'adsorbants sont effectuées, au moyen de colonnes refroidies à l'eau courante, sous moyenne pression (silice Merck SiO₂ 60 230–400 Mesh) à l'aide d'un groupe de pompage CFG; les séparations sous haute pression ont été réalisées sur un appareil Siemens, l'adsorbant étant de la silice Merck SiO₂ 60 Lichropep 5–20 μ .

Dichloro-1,4 triisopropylsilyl-2 butène-2 Z

Un mélange de triisopropylsilane (10 g; 63 mmoles), de dichloro-1,4 butyne-2 (7.78 g; 63 mmoles) et d'une quantité catalytique de H₂PtCl₆ (5 mg) est chauffé à 170 ° C pendant 1 h. Après refroidissement, on distille sous pression réduite. Après avoir récupéré une partie des produits de départ, on recueille 8.87 g de dichloro-1,4 triisopropylsilyl-2 butène-2 Z (Eb: 117–119 ° C, 0.4 mmHg; rdt. 50%).

RMN: δ 6.13 ppm (1H, t, *J* 7.2 Hz), 4.30 ppm (2H, d), 4.13 ppm (2H, s), 1.09–1.17 ppm (3H, m), 1.09 (18H, d, *J* 5.9 Hz). Analyse: Trouvé C, 55.7; H, 9.5. C₁₃H₂₉Cl₂Si calculé C, 55.50; H, 9.32%.

Triisopropylsilyl-2 butadiène-1,3

Un mélange de zinc (22 g; 0.34 atg) et de dichloro-1,4 triisopropylsilyl-2 butène-2 Z (8 g; 28 mmoles) est chauffé à reflux dans l'éthanol (250 ml) pendant 4 h. Après refroidissement, on filtre sur célite, lave la célite avec 200 ml d'hexane et dilue le filtrat avec de l'eau (200 ml). Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec de l'hexane (3 \times 200 ml). Les phases organiques réunies sont lavées successivement avec de l'eau (3 \times 400 ml) et une solution diluée de bicarbonate de sodium (200 ml). Après avoir séché sur sulfate de magnésium et évaporé le solvant, on distille sous

TABLEAU 2
SPECTRES DE RMN

Composé	Déplacement chimique ^a (intensité, multiplicité, couplage, assignation)
I	5.22 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 6.9 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.4 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.2 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.3 Hz, H(3), 1.98 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.1 Hz, H(4x) 1.73 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 1.7 Hz, H(1x) 0.7–1.1 (15), 0.57 (1, dd, H(4n)), 0.22 (1, dd, H(1n))
II	5.25 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 6.9 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.3 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.3 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.3 Hz, H(3)), 1.99 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.1 Hz, H(4x) 1.81 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 2.0 Hz, H(1x)), 1.43–1.26 (3, m), 1.19 (18, m), 0.58 (1, dd, H(4n)), 0.15 (1, dd, H(1n))
IIIa	4.86 (1, dt, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 6.5 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.2 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.3 Hz, H(3)), 2.86 (1, d, H(4)), 2.01 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 2.1 Hz, H(1x)), 1.97 (3, s, CH ₃), 1.79 (1, dd, H(1n)), 1.6–1.1 (15)
IIIb	5.20 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 6.4 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.4 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.2 Hz, H(3)), 3.27 (1, d, H(4)), 2.80 (1, m, $J(\text{H--CH}(3))$ 6.8 Hz), 2.12 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 2.1 Hz, H(1x)), 1.48 (1, dd, H(1n)) 1.2–1.0 et 0.9–0.7 (15+6, -).
IIIc	5.22 (1, dt, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 6.6 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.2 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.2 Hz, H(3)), 3.24 (1, d, H(4)) 2.17 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 1.8 Hz, H(1x)), 1.69 (1, dd, H(1n)), 1.18 (9, s, -), 0.8–1.1 (15, -)
IVa	5.36 (1, qd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.7 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.6 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.8 Hz, H(3)), 3.01 (1, s large, H(1)), 2.33 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.4 Hz, H(4x) 2.08 (3, s, CH ₃), 1.48 (1, dd, H(4n)), 0.7–1.1 (15, -).
IVb	5.36 (1, qd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.6 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.6 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.7 Hz, H(3)), 3.06 (1, d, H(1)), 2.71 (1 h, $J(\text{H--CH}_3)$ 6.8 Hz), 2.34 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.2 Hz, H(4x)), 1.58 (1, dd, H(4n)), 0.7–1.1 (21, -)
IVc	5.39 (1, qd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.7 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.7 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.6 Hz, H(3)), 3.07 (1, d, H(1)), 2.38 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 1.9 Hz, H(4x) 1.75 (1, dd, H(4n)), 1.15 (9, s, -) 0.7–1.1 (15, -)
V	5.18 (1, dt, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 6.3 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.3 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.3 Hz, H(3)), 3.20 (1, d, H(4)), 2.17 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 2.6 Hz, H(1x)), 2.13 (3, s), 1.37 (1, dd, H(1n)), 1.25–1.35 (3, -), 1.19 (18, -).
VIa	5.80 (1, d, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.2 Hz, H(3)) 2.17 (3H, s, -), 1.95 (1, s large, H(1x)), 1.46 (1, d, H(4)), 0.7–1.1 (15, -), 0.65 (1, s large, H(1n))
VIb	5.81 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.1 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x))$ 1.3 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.2 Hz, H(3)) 2.63 (1, h, $J(\text{H--CH}_3)$ 6.9 Hz), 1.94 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 2.0 Hz, H(1x)), 1.50 (1, d, H(4)), 0.7–1.2 (21, -), 0.62 (1, dd, H(1n))
VIc	5.80 (1, dt, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x)) = J(\text{H}(3)\text{--H}(1n))$ 1.2 Hz, H(3)), 1.93 (1, dd, $J(\text{H}(1x)\text{--H}(1n))$ 2.0 Hz, H(1x)), 1.64 (1, d, H ₄), 1.18 (9, s, -), 0.7–1.1 (15, -), 0.59 (1, dd, H(1n))
VId	7.4–7.6 et 7.9–8.0 (5, m), 6.11 (1, dt, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1x)) = J(\text{H}(3)\text{--H}(1n)) = 1.3$ Hz, H(3)), 2.18 (1, d, H(4)), 2.06 (1, dd, $J(\text{H}(1n)\text{--H}(1x))$ 2.1 Hz, H(1x)), 0.7–1.3 (16, -)
VIe	5.81 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.2 Hz, H(3)), 3.66 (3, s, -), 2.33–2.44 (4, m, -), 1.94 (1, m, H(1x)), 1.63 (4, m, -), 1.43 (1, d, H(4)), 0.8–1.1 (15, m, -), 0.62 (1, m, H(1n))
VI f	5.81 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.2 Hz, H(3)) 3.67 (3, s, -), 2.27–2.45 (4, m, -), 1.94 (1, m, H(1x)), 1.35–1.40 et 1.55–1.70 (10, m, -), 1.45 (1, d, H(4)), 0.7–1.1 (15, m, -), 0.62 (1, m, H(1n))
VIIa	5.34 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.9 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.1 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.2 Hz, H(3)), 2.14 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.6 Hz, H(4x)), 2.10 (3, s, -), 0.8–1.1 (17, m, -)
VIIb	5.38 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 1.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.5 Hz, H(3)), 2.58 (1, h, $J(\text{H--CH}_3)$ 6.9 Hz, -), 2.14 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.5 Hz, H(4x)) 0.84–1.13 (23, m, -)

TABLEAU 2 (continué)

Composé	Déplacement chimique ^a (intensité, multiplicité, couplage, assignation)
VIIId	7.40–7.55 et 7.8–7.9 (5, m, –), 5.47 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 1.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.1 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.5 Hz, H(3)), 2.24 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.5 Hz, H(4x)), 0.9–1.1 (16, m, –)
VIIe	5.34 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 1.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 9.3 Hz, H(3)), 3.67 (3, s, –), 2.35 (4, m, –), 2.14 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.5 Hz, H(4x)), 1.62 (4, m, –), 0.85–1.21 (17, m, –)
VIIIf	5.34 (1, m, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 1.1 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4x))$ 7.0 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4n))$ 9.4 Hz, H(3)), 3.67 (3, s, –), 2.26–2.38 (4, m, –), 2.13 (1, dd, $J(\text{H}(4x)\text{--H}(4n))$ 2.5 Hz, H(4x)), 0.7–1.7 (27, m, –)
VIIIa	5.93 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.9 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.3 Hz, H(3)), 3.17 (1, s, large, H(1)), 2.28 (1, d, H(4)), 2.21 (3, s, –), 2.18 (3, s, –), 0.7–1.1 (15, m, –)
VIIIb	5.93 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.9 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.3 Hz, H(3)), 3.15 (1, s large, H(1)), 2.68 (1, h, $J(\text{H--CH}_3)$ 6.9 Hz, –), 2.38 (1, d, H(4)), 2.18 (3, s, –), 1.02–1.17 (15, m, –), 0.74–0.87 (6, m, –)
VIIIc	5.89 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.8 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.2 Hz, H(3)), 3.12 (1, d, H(1)) 2.57 (1, d, H(4)), 2.18 (3, s, –), 1.19 (9, s, –), 1.02–1.11 (9, m, –), 0.75–0.87 (6, m, –)
VIIIId	7.4–7.6 et 7.9–8.0 (5, m, –), 6.23 (1, d, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.1 Hz, H(3)), 3.23 (1, s, H(1)), 3.21 (1, d, H(4)), 2.27 (3, s, –), 1.05–1.15 (9, m, –), 0.8–1.0 (6, m, –)
VIIIe	5.94 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.8 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.3 Hz, H(3)), 3.67 (3, s, –), 3.16 (1, s large, H(1)), 2.35–2.56 (4, m, –), 2.27 (1, d, H(4)), 2.18 (3, s, –), 1.61–1.67 (4, m, –), 1.0–1.15 (9, m, –), 0.75–0.85 (6, m, –)
VIIIIf	5.94 (1, dd, $J\text{H}_3\text{--H}_1 = 0.5$ Hz, $J\text{H}_3\text{--H}_4 = 9.3$ Hz, H ₃) 3.66 (3, s,) 3.14 (1, d, H ₁) 2.15–2.60 (7, m,) 1.5–1.7 (4, m,) 1.25–1.35 (6, m,) 1.01–1.12 (12, m,) 0.73–0.85 (6, m,)
VIIIg	5.94 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.9 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.3 Hz, H(3)), 3.22 (1, d, H(1)), 2.76 (1, h, $J(\text{H--CH}_3)$ 6.8 Hz, –), 2.40 (1, d, H(4)), 2.21 (3, s, –), 1.01–1.15 (15, m, –), 0.74–0.87 (6, m, –)
VIIIh	5.93 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.8 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.3 Hz, H(3)), 3.67 (3, s, –), 3.13 (1, d, H(1)) 2.30–2.50 (4, m, –), 2.28 (1, d, H(4)), 2.21 (3, s, –), 1.50–1.65 (4, m, –), 0.95–1.05 (9, m, –), 0.67–0.83 (6, m, –)
IXa	5.27 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 1.1 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 6.5 Hz, H(3)) 3.26 (1, d, H(4)) 2.25 (3, s, –), 2.23 (1, s large, H(1)), 2.16 (3, s, –), 0.86–1.09 (15, m, –)
X	5.80 (1, dt, $J\text{H}_3\text{--H}_{1x} = 1.3$ Hz, $J\text{H}_3\text{--H}_{1n} = 1.2$ Hz, $J\text{H}_3\text{--H}_4 = 8.1$ Hz, H ₃) 2.16 (3, s,) 2.02 (1, dd, $J\text{H}_{1x}\text{--H}_{1n} = 2.4$ Hz, H _{1x}) 1.45 (1, d, H(4)) 1.25–1.38 (3, m,) 1.16 (18, m,) 0.58 (1, dd, H _{1n})
XI	4.99 (1, d, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.7 Hz, H(3)), 1.75–1.90 (1, m, –), 1.68 (1, m, H(1x)), 1.47–1.65 (1, m, –), 1.23–1.42 (4, m, –), 1.17 (18, d, $J(\text{H--CH}_3)$ 6.1 Hz, –), 1.07 (3, t, $J(\text{CH}_2\text{--CH}_3)$ 7.3 Hz, –), 0.13 (1, m, H(1n))
XII	5.16 (1, d, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.8 Hz, H(3)), 2.95 (1, s, H(1)) 2.30 (1, m, H(4)), 2.07 (3, s, –), 1.95 (1, m, –), 1.60 (1, m, –), 1.09–1.36 (24, m, –)
XIII	5.89 (1, dd, $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 8.2 Hz, $J(\text{H}(3)\text{--H}(1))$ 0.9 Hz, H(3)), 2.25 (3, s, –), 2.18 (3, s, –), 1.78 (1, d, H(4)), 1.24 (1, s large, H(1)), 0.8–1.1 (15, m, –)

^a x = *exo*, n = *endo*.

pression réduite. On recueille ainsi 4.85 g de triisopropylsilyl-2 butadiène-1,3 passant entre 103 et 105  C sous 13 mm de Hg (rendement 81%).

RMN: δ 6.45 ppm (1H, m, J 17.3 Hz, J 10.7 Hz, J 1.2 Hz), 5.94 ppm (1H, dd, J 3.3 Hz, J 1.2 Hz), 5.34 ppm (1H, d, J 3.3 Hz), 5.22 ppm (1H, dd, J 17.3 Hz, J 1.9 Hz), 4.92 ppm (1H, dd, J 10.7 Hz, J 1.9 Hz), 1.12–1.33 ppm (3H, m), 1.07 ppm (18H, m).

TABLEAU 3
 RÉACTIONS D'ACYLATION ET D'ISOMÉRIISATION

Complexe de départ (ml CH ₂ Cl ₂)	AlCl ₃ (ml CH ₂ Cl ₂)	RCOCl (ml CH ₂ Cl ₂)	Complexes acylés (rendement)	Isomérisation <i>cis-trans</i>	Complexes isomérisés (rendement)
I: 3.08 g, 10 mmoles (15 ml)	1.60 g, 12 mmoles (15 ml)	R = CH ₃ ; 0.94 g, 12 mmoles (10 ml)	IIIa 6 IVa 1	10 ml AcCl	VIIa 2.56 g VIIb 0.43 g
I: 3.08 g, 10 mmoles (15 ml)	2.70 g, 20 mmoles (15 ml)	R = <i>i</i> -Pr; 2.14 g, 20 mmoles (10 ml)	IIIb 6.2 IVb 1	15 ml AcCl	VIIb 2.78 g VIIc 0.45 g
I: 1.54 g, 5 mmoles (5 ml), I: 1.54 g, 5 mmoles (5 ml)	1.35 g, 10 mmoles (10 ml) 2.00 g, 15 mmoles (10 ml)	R = <i>t</i> -Bu; 1.20 g, 10 mmoles (5 ml) R = C ₂ H ₅ ; 2.10 g, 15 mmoles (5 ml)	IIIc 1.57 g IVc 0.22g IIId 2.7 IVd 1	10 ml AcCl	VIIc 1.15 g VIId 0.93 g VIId 0.35 g
I: 1.54 g, 5 mmoles (10 ml)	6.00 g, 45 mmoles (20 ml)	R = (CH ₂) ₄ CO ₂ CH ₃ ; 2.68 g, 15 mmoles (10 ml)	IIIe 7 IVe 1	0.30 g Na 25 ml CH ₃ OH	VIId 0.21 g VIIf 5.38 g
I: 4.62 g, 15 mmoles (15 ml)	8.10 g, 60 mmoles (15 ml)	R = (CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃ ; 6.62 g, 30 mmoles (15 ml)	IIIf 8 IVf 1 V	0.95 g Na 80 ml CH ₃ OH 15 ml AcCl	VIIf 0.67 g X 3.16 g
II: 3.00 g, 8.6 mmoles (10 ml)	1.40 g, 10.3 mmoles (10 ml)	R = CH ₃ ; 0.80 g, 10.3 mmoles (10 ml)	VIIIa 1.84 g VIIIg 0.43 g	0.46 g Na 40 ml CH ₃ OH	XIII 1.69 g
VIa: 2.10 g, 6 mmoles (6 ml)	2.43 g, 18 mmoles (6 ml)	R = CH ₃ ; 0.94 g, 12 mmoles (6 ml)	VIIIh 3.00 g VIIIb 0.55 g		VIIf 1.50 g VIIf 0.21 g
VIa: 0.70 g, 2 mmoles (4 ml)	2.14 g, 16 mmoles (10 ml)	R = <i>i</i> -Pr; 0.85 g, 8 mmoles (5 ml)	VIIIc 0.35 g VIId 0.60 g		VIIf 5.38 g VIIf 0.67 g
VIa: 2.81 g, 8 mmoles (6 ml)	3.20 g, 24 mmoles (15 ml)	R = (CH ₂) ₄ CO ₂ CH ₃ ; 2.90 g, 16 mmoles (6 ml)	VIIIe 3.00 g VIIf 0.35 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
VIb: 1.20 g, 3.1 mmoles (8 ml)	2.00 g, 15 mmoles (15 ml)	R = CH ₃ ; 0.70 g, 8.4 mmoles (8 ml)	VIIIb 0.55 g VIIf 0.35 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
VIc: 0.98 g, 2.5 mmoles (3 ml)	1.01 g, 7.5 mmoles (6 ml)	R = CH ₃ ; 0.39 g, 5 mmoles (3 ml)	VIIIc 0.35 g VIId 0.60 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
VIc: 1.00 g, 2.5 mmoles (3 ml)	1.40 g, 10.2 mmoles (6 ml)	R = CH ₃ ; 0.40 g, 5.1 mmoles (3 ml)	VIIIe 0.60 g VIIf 2.95 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
VIe: 3.00 g, 6.7 mmoles (10 ml)	3.60 g, 27 mmoles (10 ml)	R = CH ₃ ; 2.05 g, 13.4 mmoles (5 ml)	VIIIe 2.95 g VIIf 5.00 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
VIe: 5.00 g, 10 mmoles (10 ml)	5.40 g, 40 mmoles (25 ml)	R = Et; 1.85 g, 20 mmoles (10 ml)	VIIIe 5.00 g VIIf 1.63 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
VIIa: 2.72 g, 7.8 mmoles (10 ml)	4.15 g, 31 mmoles (20 ml)	R = CH ₃ ; 1.22 g, 15.5 mmoles (10 ml)	VIIIe 1.63 g XII 0.59 g		VIIf 0.67 g X 3.16 g
XI: 0.79 g, 2.1 mmoles (3 ml)	1.20 g, 8.4 mmoles (10 ml)	R = CH ₃ ; 0.33 g, 4.2 mmoles (3 ml)	VIIIe 1.63 g XII 0.59 g	0.40 g Na 35 ml CH ₃ OH	XIII 1.50 g 92%

(Triéthylsilyl-2 butadiène-1,3) fer tricarbonyle (I)

Un mélange de triéthylsilyl-2 butadiène-1,3 (1.68 g) et de difer enneacarbonyle (7.30 g) est chauffé à 50 °C pendant 5 h dans le benzène (60 ml). Après refroidissement, filtration et évaporation du solvant, le mélange réactionnel brut est chromatographié sur colonne de silice (60 g) mouillée à l'hexane. On obtient ainsi le complexe I (3.04 g) avec un rendement de 98%.

Triisopropylsilyl-2 butadiène-1,3 fer tricarbonyle (II)

Un mélange de triisopropylsilyl-2 butadiène-1,3 (4.50 g, 21 mmoles) et de difer enneacarbonyle (15.30 g, 42 mmoles) est chauffé à 50 °C dans le benzène (150 ml) pendant 5 h. Après refroidissement, filtration et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne de silice (120 g) éluée à l'hexane. On obtient ainsi le complexe II (6.54 g) avec 87% de rendement.

Procédure générale pour les réactions d'acylation (Tableau 3)

On additionne goutte à goutte à 0 °C (sauf dans le cas du chlorure de pivaloyle où la réaction est conduite vers -78 °C jusqu'au stade de l'addition du complexe) une solution de chlorure d'acide dans du chlorure de méthylène à une suspension de chlorure d'aluminium également dans le chlorure de méthylène. A la fin de l'addition le mélange est encore agité une dizaine de minutes. On y ajoute alors le complexe en solution dans du chlorure de méthylène. On laisse remonter la température vers 20 °C en maintenant l'agitation. A la fin de la réaction (environ 0.5 h pour les mono-acylations, 15 h pour les bisacylations, 24 h pour l'acylation du complexe XI), on verse le mélange réactionnel dans un mélange de glace et d'eau. On décante, extrait à l'éther la phase aqueuse, lave les phases organiques avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis sèche sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation des solvants le mélange brut est chromatographié sur colonne de silice (environ 30 g de silice pour 1 g de mélange) en éluant avec de l'hexane à 10% d'éther.

Procédure générale pour les réactions d'isomérisation par le chlorure d'acétyle (Tableau 3)

On agite les complexes à isomériser en solution dans du chlorure d'acétyle à 20 °C en suivant l'avancement de l'isomérisation par chromatoplaques (les complexes de *trans*-diénones sont en général moins polaires que les complexes de *cis*-diénones). A la fin de la réaction (environ 0.5 h), on verse la solution sur un mélange d'eau et de glace, extrait à l'éther, lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium puis sèche sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du solvant, le mélange brut résiduel est chromatographié sur une colonne de silice (30 g de silice pour 1 g de mélange) en éluant avec un mélange d'hexane et d'éther de polarité croissante. Dans le cas de mélanges, les complexes de type VII sont toujours élués en premier lieu.

Procédure générale pour les réactions d'isomérisation par le méthylate de sodium (Tableau 3)

On ajoute goutte à goutte à 0 °C le complexe à isomériser en solution dans le méthanol à une solution de méthylate de sodium dans le méthanol. On laisse reposer le mélange à 20 °C pendant une quinzaine d'heures. On neutralise alors avec de l'acide acétique, verse dans de l'eau, extrait à l'éther puis sèche sur sulfate de

magnésium. Après concentration, le résidu est chromatographié sur colonne de silice (30 g de silice pour 1 g de complexe) en éluant avec un mélange d'hexane et d'éther de polarité croissante.

Réduction du complexe X

On ajoute goutte à goutte une solution de 0.24 g de LiAlH_4 (6.2 mmoles) dans 15 ml d'éther sec à une suspension refroidie à -10°C de 1.64 g de AlCl_3 (12.4 mmoles) dans 30 ml d'éther sec. Après une dizaine de minutes, le complexe X (1.25 g; 3.1 mmoles) dans 15 ml d'éther est ajouté au réactif ainsi formé. On laisse remonter la température de -10 à 20°C en 90 minutes en maintenant l'agitation. On refroidit alors dans un bain de glace, hydrolyse avec de l'eau, extrait à l'éther et sèche les phases organiques sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur une colonne de silice (60 g) éluee à l'hexane. On récupère 1.09 g de complexe XI (rendement 91%).

Remerciements

Les auteurs remercient la Société BASF pour les dons répétés de fer pentacarbonyle, et Mme Wittmann pour sa précieuse collaboration technique.

Bibliographie

- 1 R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 377 et réf. citées.
- 2 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981.
- 3 Article préliminaire: M. Franck-Neumann, M. Sedrati et M. Mokhi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3861.
- 4 D.G. Batt et B. Ganem, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3323.
- 5 G. Perrier, *Chem. Ber.*, 33 (1900) 815.
- 6 D. Martina et F. Brion, résultat non publié.
- 7 J.S. Frederiksen, R.E. Graf, D.G. Gresham et C.P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3863.
- 8 (a) G.G. Ecke, U.S. Patent 3 149 135, 1964; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) P4054e; (b) E.O. Greaves, G.R. Knox et P.L. Pauson, *Chem. Comm.*, (1969) 1124; (c) A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov et G.K. Magomedov *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1970) 715, 959; (d) P. McArdle et H. Sherlock, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) C29; (e) N.S. Nametkin, A.I. Nekhaev, V.D. Tyurin et S.P. Gubin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 24 (1975) 676, 2076; (f) A.J. Birch et A.J. Pearson, *Chem. Comm.*, (1976) 601.
- 9 D.H. Gibson, R.L. Vonnahme et J.E. McKierran, *Chem. Comm.*, (1971) 720.
- 10 J.D. Fitzpatrick, L. Watts, G.F. Emerson et R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3254.
- 11 (a) B.F.G. Johnson, J. Lewis et G.L.P. Randall, *Chem. Comm.*, (1969) 1273; (b) B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle et G.L.P. Randall, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 451; (c) B.F.G. Johnson, J. Lewis, A.W. Parkins et G.L.P. Randall, *Chem. Comm.*, (1969) 595; (d) B.F.G. Johnson, J. Lewis et G.L.P. Randall, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 422; (e) B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle et G.L.P. Randall, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2076; (f) G.B. Gill, N. Gowlay, A.W. Johnson et M. Mahendran, *Chem. Comm.*, (1969) 631.
- 12 K. Ehrlich et G.F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2464.
- 13 R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 53.
- 14 (a) H.C. Brown, G. Marino et L.M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3310; (b) H.C. Brown et G. Marino, *ibid.*, 81 (1959) 5611. (c) G.A. Olah, S.J. Kuhn, S.H. Flood et B.A. Hardie, *ibid.*, 86 (1964) 2203.
- 15 A.D.U. Hardy et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2305.
- 16 E.O. Greaves, G.R. Knox, P.L. Pauson, S. Toma, G.A. Sim et D.I. Woodhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1974) 257.
- 17 R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 271.
- 18 C.H. De Puy, T. Jones et R.L. Parton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5602.
- 19 C.H. De Puy, T. Jones et R.L. Parton, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4070.
- 20 M. Franck-Neumann, M. Sedrati et M. Mokhi, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1138; *Internat. Ed.*, 25 (1986) 1131.