

Migration 1,2 d'un groupe triméthylsilyle au niveau d'un cation vinylique: synthèse de diènes conjugués silylés à partir de bis(triméthylsilyl)-1,4 alcynes-2

J. Pornet

Laboratoire de Synthèse Organique, UA CNRS 574, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 15 juillet 1987)

Abstract

Alkyl α -substituted 1,4-bis(trimethylsilyl)-2-alkynes react with electrophilic reagents to give silylated conjugated dienes, which result from a 1,2-shift of a trimethylsilyl group to a vinylic cationic center.

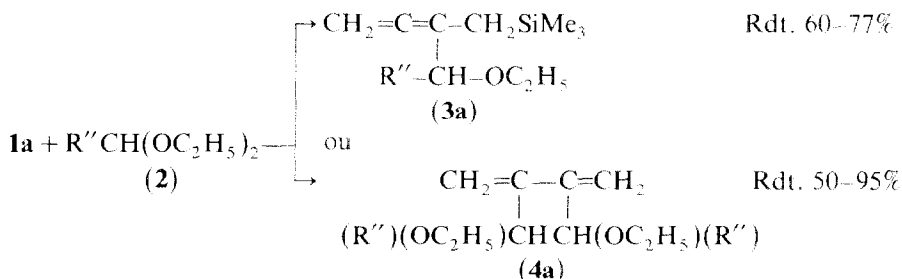
Résumé

Les bis(triméthylsilyl)-1,4 alcynes-2 substitués par un groupe alkyle en α de la triple liaison réagissent avec les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur, pour conduire à des silanes diéniques conjugués, par suite de la migration 1,2 d'un groupe triméthylsilyle au niveau du cation vinylique intermédiaire.

Introduction

Une étude préliminaire effectuée avec le bis(triméthylsilyl)-1,4 butyne-2: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ (**1a**) préparé en traitant selon réf. 1 le dérivé lithié du propargyltriméthylsilane par l'iodométhyltriméthylsilane (Rdt. 60%), nous a montré [2] que ce bis-silane peut réagir une ou deux fois avec les réactifs électrophiles, toujours avec transposition.

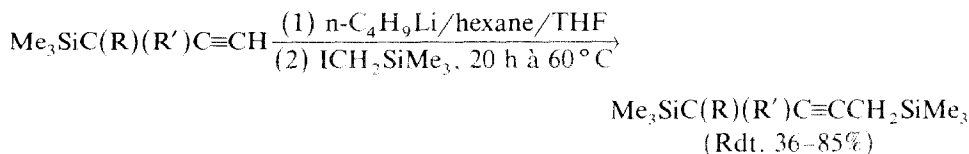
C'est ainsi qu'avec des acétals **2**, nous avons pu obtenir de manière très sélective selon les proportions du silane, du réactif et du catalyseur TiCl_4 , soit une monoréaction conduisant au silane α -allénique fonctionnel **3a**, soit une double réaction conduisant au diène conjugué fonctionnel **4a**:



La formation de **3a** s'explique aisément par une réaction avec transposition du silane propargylique; quant au composé **4a** il résulte vraisemblablement d'une réaction entre l'acétal et le silane α -allénique **3a** s'effectuant avec transposition allénylique-diénique: un résultat analogue a été observé lors de l'action d'un silane α -allénique simple sur un aldéhyde [3].

Le comportement du bis-silane **1a** est donc tout à fait cohérent avec celui du propargyltriméthylsilane [5].

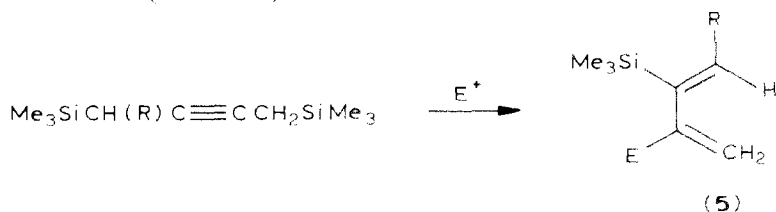
Comme nous avons pu mettre en évidence le comportement particulier de silanes propargyliques monoalkylés en α du groupe triméthylsilyle [11] avec migration-1,2 du groupe triméthylsilyle, phénomène déjà observé dans quelques cas [7*,8*,9,10], il nous a paru intéressant de généraliser l'étude de la réactivité des bis-(triméthylsilyl)-1,4 alcynes-2 vis à vis des réactifs électrophiles, au cas de bis-silanes substitués en α du groupe triméthylsilyle tels que: $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ (**1b**), $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ (**1c**), et $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ (**1d**). Ces bis-silanes peuvent être aisément préparés par la séquence réactionnelle:



Réactivité vis à vis des réactifs électrophiles des bis-silanes alkylés en α du groupe triméthylsilyle

Nos essais ont été réalisés avec les réactifs électrophiles: $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (**2a**), $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (**2b**), $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (**2c**), CF_3COOH (**2d**) (réaction de protodésilylation [4-6]) et $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ (**2e**).

(1) *Cas des bis-silanes 1b et 1c.* Effectivement, les bis-silanes **1b** et **1c** réagissent avec les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur, mais conduisent en pratique, uniquement à un silane diénique **5**, de stéréochimie Z, avec d'excellents rendements (Tableau 1).



* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

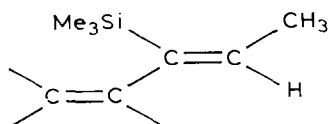
Tableau 1

Réactivité des bis(triméthylsilyl)-1,4 alcynes-2 vis à vis des réactifs électrophiles

Silane	Réactif	Proportions ^a et conditions ^b	Produit obtenu	Rdt. (%)
1a	2a	6/2/4 (a')	CH ₂ =C=C(CH ₂ SiMe ₃)CH(OC ₂ H ₅)-i-C ₄ H ₉ (3aa)	68
1a	2a	10/6/4 (a')	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{i-C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH} \quad \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{-i-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	95
	[2]			
1a	2c	10/4/4 (a')	CH ₂ =C=C(CH ₂ SiMe ₃)CH(OC ₂ H ₅)CH ₂ CH=CH ₂ (3ac)	72
1a	2c	10/6/4 (a')	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH} \quad \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	69
	[2]			
1a	2d	1/1 (b)	CH ₂ =C=CHCH ₂ SiMe ₃ (3ad)	50
1b	2a	4/2/4 (a)	CH ₃ CH=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OC ₂ H ₅)-i-C ₄ H ₉ (5ba)	60
1b	2b	6/2/4 (a)	CH ₃ CH=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OCH ₃)-i-C ₄ H ₉ (5bb)	90
1b	2c	4/2/4 (a)	CH ₃ CH=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OC ₂ H ₅) (5bc)	84
			$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
1b	2d	1/1 (b)	CH ₃ CH=C(SiMe ₃)CH=CH ₂ (5bd)	74
1b	2e	8/2/4 (a)	CH ₃ CH=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CHOH-i-C ₃ H ₇ (5be)	53
1c	2b	4/2/4 (a)	n-C ₄ H ₉ CH=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OCH ₃)-i-C ₄ H ₉	88
1c	2c	4/2/4 (a)	n-C ₄ H ₉ CH=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OC ₂ H ₅) (5cc)	76
			$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
1c	2d	1/1 (b)	n-C ₄ H ₉ CH=C(SiMe ₃)CH=CH ₂ (5cd)	90
1d	2b	4/2/4 (a)	(CH ₃) ₂ C=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OCH ₃)-i-C ₄ H ₉ (5db) ^c	75
1d	2c	4/2/4 (a)	(CH ₃) ₂ C=C(SiMe ₃)C(=CH ₂)CH(OC ₂ H ₅) (5dc) ^c	70
			$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
1d	2d	1/1 (b)	Me ₃ SiC(CH ₃) ₂ CH=C=CH ₂ (3dd) ^c	25

^a Electrophile/acide de Lewis/silane ou électrophile/silane. ^b (a) Réaction au sein de CH₂Cl₂; contact des réactifs 5 min à -65 °C, retour à 0 °C en 15 min, puis 2 h à 0 °C. (a') comme (a), mais 15 à 30 min à 0 °C. (b) Réaction au sein de CH₂Cl₂; contact des réactifs 5 min à -10 °C, retour à 20 °C en 60 min, puis 15 h à 20 °C. ^c Produit principal isolé.

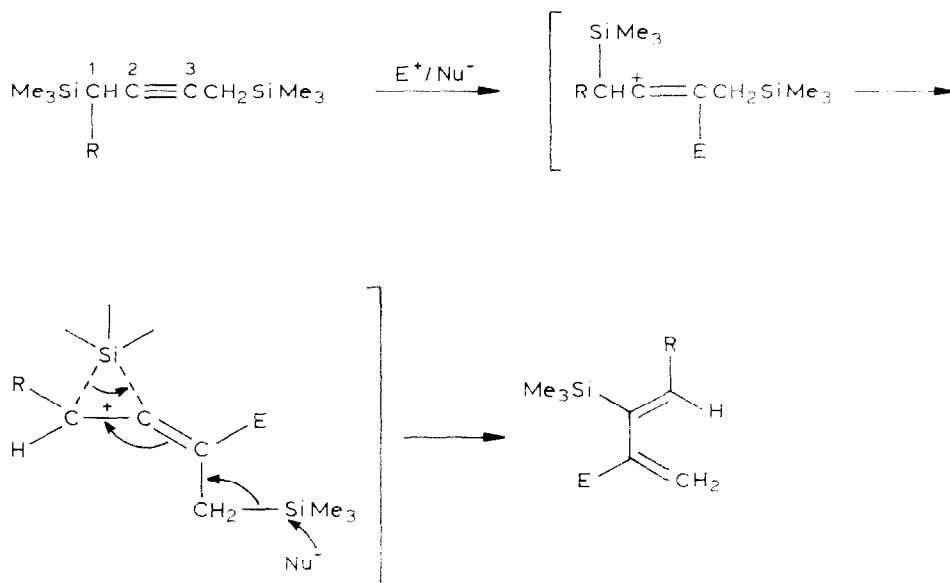
L'attribution de la configuration *Z* à ces composés **5** résulte de la comparaison des résultats d'études RMN effectuées au niveau de silanes vinyliques *Z* ou *E* [4,23], avec ceux que nous avons obtenus, en particulier dans le cas du diène conjugué **5ba** (R = CH₃):



(5ba)

δ(H) 6.05 ppm, δ(CH₃) 1.70 ppm, alors que pour une configuration *E*, on devrait avoir [4,23]: δ(H) 5.60–5.80 ppm, δ(CH₃) 1.90–1.92 ppm.

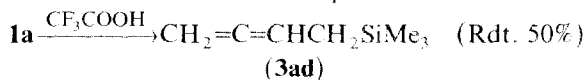
Par ailleurs, les déplacements chimiques des protons vinyliques sont cohérents avec ceux signalés pour le triéthylsilyl-2 butadiène-1,3 [12].



La formation du silane diénique **5** peut se justifier par l'attaque du réactif électrophile du côté le moins substitué, avec migration 1,2 du groupe triméthylsilyle voisin du C⁺ au niveau du carbocation intermédiaire:

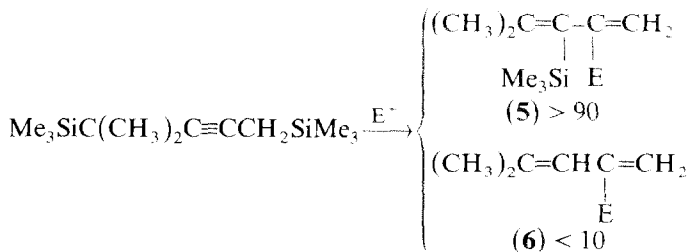
Le fait d'obtenir uniquement le diène conjugué de configuration *Z* provient vraisemblablement d'une géométrie préférentielle de l'état de transition, le groupe R se trouvant éloigné au maximum de la chaîne carbonée vinylique disubstituée fixée sur le C(2).

Les bis-silanes **1b** et **1c** se comportent donc de manière très différente de **1a**, y compris d'ailleurs au niveau de la réaction de protodésilylation, puisque **1a** traité dans les mêmes conditions que **1b** ou **1c**, nous a conduit au silane α -allénique **3ad**:

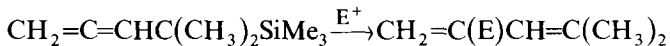


Le rendement moyen observé ici, résulte vraisemblablement du fait que la réaction peut se poursuivre au niveau de **3ad**, conduisant alors à du butadiène-1,3.

(2) *Cas du bis-silane (1d)*. Le bis-silane **1d** réagit également avec les réactifs électrophiles et se comporte, tout du moins en majeure partie, de la même manière que les silanes **1b** et **1c**, puisqu'on observe la formation du silane diénique **5**, mais on obtient également une faible quantité d'un diène conjugué non silylé **6**:



En accord avec des observations similaires faites par Calas et al. [22] au niveau du bis(triméthylsilyl)-1,3 méthyl-3 butyne-1, la formation de **6** peut se justifier par une protodésilylation partielle de **1d**, en présence de traces d'acide chlorhydrique, plus rapide que la réaction normale: $\mathbf{1d} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{SiMe}_3$ (**3dd**) (attaque du côté le plus encombré). Le silane α -allénique ainsi formé réagit ensuite avec l'acétal pour conduire à **6**:



A l'appui de cette hypothèse, la protodésilylation à l'aide de CF_3COOH du silane **1d** conduit à **3dd** avec un rendement de 25%.

Conclusion

En résumé, les bis(triméthylsilyl)-1,4 alcynes-2 substitués en α d'un groupe triméthylsilyle, conduisent avec les réactifs électrophiles à des diènes conjugués silylés, dont la formation peut se justifier par une migration 1,2 d'un groupe triméthylsilyle au niveau du carbocation vinylique intermédiaire.

Ces diènes conjugués silylés fonctionnels, difficiles d'accès par d'autres méthodes [12], sont susceptibles de conduire à d'intéressantes applications: nous étudions actuellement leur réactivité et avons déjà observé que le silane **5bd** donne aisément une réaction de Diels/Alder avec l'anhydride maléique d'une part et l'acétylène dicarboxylate de méthyle d'autre part (Rdt. 40 et 55%).

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre 0.63 cm) à remplissage 20% SE30, ou avec un appareil 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 à 6 m (diamètre 0.95 cm) à remplissage 30% SE30 ou Carbowax.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Intensités des bandes: F forte, m moyenne, f faible et 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.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides.

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ (analyses effectuées par le service central d'analyses du CNRS).

Préparation des propargyltriméthylsilanes

La préparation de ces silanes a déjà été décrite: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ [13,14], $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$ [15,16], $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}\equiv\text{CH}$ [16,17] et $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ [18].

Préparation des bis(triméthylsilyl)-1,4 alcynes-2 (I)

Cette préparation est réalisée d'après la réf. 1. A 0.1 mol du silane propargylique considéré en solution dans 100 ml de THF, on ajoute, à -30°C , 0.1 mol de *n*-butyllithium (1.56 *M* dans l'hexane). On laisse la température du milieu réactionnel évoluer de -30 à 0°C en 1 h environ. On ajoute alors 0.1 mol de iodométhyltriméthylsilane, préparé selon la réf. 21. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 65°C pendant 24 h. Après hydrolyse, extraction à l'éther et séchage sur K_2CO_3 , le bis-silane est isolé par distillation.

Produits obtenus

Bis(triméthylsilyl)-1,4 butyne-2 (**1a**) [2]. Rdt. 60%; Eb. $80^{\circ}\text{C}/15$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4472$.

Bis(triméthylsilyl)-1,4 pentyne-2 (**1b**): Rdt. 85%; Eb. $40^{\circ}\text{C}/0.1$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4487$. IR (cm^{-1}): 2190f, 2220f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F, 840F, 755m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.03 (s, 9H) et 0.07 (s, 9H) (SiMe_3); 1.05 (d, J 6 Hz, 3H, CH_3); 1.25-1.75 (m, 1H, CH); 1.32 (d, J 2.4 Hz, 2H, CH_2).

Bis(triméthylsilyl)-1,4 octyne-2 (**1c**): Rdt. 69%; Eb. $70^{\circ}\text{C}/0.05$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4532$. IR (cm^{-1}): 2220f, 2160f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F, 840F, 755m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.03 (s, 9H) et 0.06 (s, 9H) (SiMe_3); 0.90 (t, 3H, CH_3); 1.20-1.60 (m, 9H, CH_2 , CH).

Bis(triméthylsilyl)-1,4 méthyl-4 pentyne-2 (**1d**): Rdt. 36%; Eb. $45^{\circ}\text{C}/0.1$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4501$. IR (cm^{-1}): 2220tf, 2140tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1245F, 835F, 750m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.01 (s, 9H) et 0.07 (s, 9H) (SiMe_3); 1.06 (s, 6H, CH_3); 1.35 (s, 2H, CH_2).

Préparation des acétals

Ils sont préparés selon des méthodes usuelles [11,19,20]: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (**2a**) Eb. $56^{\circ}\text{C}/18$ torr; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (**2b**) Eb. $62^{\circ}\text{C}/60$ torr; $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (**2c**) Eb. $44^{\circ}\text{C}/19$ torr.

Autres réactifs électrophiles

CF_3COOH (**2d**) produit commercial, utilisé tel quel; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (**2e**) produit commercial utilisé après redistillation.

Mode opératoire général pour l'action des bis-silanes sur les acétals

On utilise un ballon de 100 ml à trois tubulures, équipé d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Dans le ballon préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, on introduit à l'aide d'une seringue à travers un septum, 10 ml de CH_2Cl_2 , 4 mmol d'acétal et à -65°C , 2 mmol de TiCl_4 puis 4 mmol de silane. On maintient sous agitation à cette température pendant 5 min, on laisse revenir à 0°C (en 20 min environ), puis le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 h à cette température. Le milieu est ensuite traité par 50 ml d'une solution saturée en NaHCO_3 et extrait par 3×40 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K_2CO_3 . Après élimination des solvants, le(s) produit(s) de la réaction est (sont) isolé(s) par évaporation-piégeage sous pression réduite puis est (sont) analysé(s) par CPG à l'aide d'une colonne à remplissage 30% SE30 ou Carbowax.

Remarque: Dans le cas du silane **1a**, les proportions utilisées pour la mono- et la biréaction sont indiquées dans le Tableau 1.

Produits obtenus

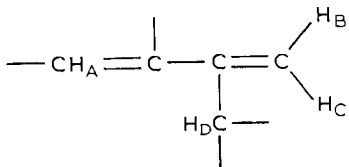
Triméthylsilyl-4 (éthoxy-1 méthyl-3 butyl)-3 butadiène-1,2 (**3aa**): $n_D^{20} = 1.4528$. IR (cm^{-1}): 3045f, 1955F, 855F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 840F (SiMe_3); 1085F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9H, SiMe_3); 0.85 (d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1.12 (t, 3H, CH_3); 1.15–2.05 (m, 5H, CH_2 , CH); 3.00–3.85 (m, 3H, CHOCH_2); 4.50–4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

Triméthylsilyl-4 (éthoxy-1 butène-3)yl-3 butadiène-1,2 (**3ac**): $n_D^{20} = 1.4639$. IR (cm^{-1}): 3080f, 1640m, 990m, 910m ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3045f, 1955F, 855F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 840F (SiMe_3); 1090F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.00 (s, 9H, SiMe_3); 1.00–1.40 (m, 5H, CH_2Si , CH_3); 2.10–2.45 (m, 2H, CH_2); 3.05–3.80 (m, 3H, CHOCH_2); 4.50–4.75 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 4.75–6.10 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

Bis(éthoxy-1 méthyl-3 butyl)-2,3 butadiène-1,3 (**4aa**): $n_D^{20} = 1.4463$. IR (cm^{-1}): 3090f, 3030f, 1625f, 1590m, 905F ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$); 1085F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (d, 12H, CH_3); 1.15 (t, 6H, OCH_2CH_3); 1.15–1.55 (m, 4H, CH_2); 1.55–2.10 (m, 2H, CH); 2.95–4.05 (m, 6H, CHOCH_2); 5.10 (s élargi, 4H, $\text{CH}_2=$).

Bis((éthoxy-1 butène-3)yl)-2,3 butadiène-1,3 (**4ac**): IR (cm^{-1}): 3070m, 1635m, 990F, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1585m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$); 1085F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.10 (t, 6H, CH_3); 2.00–2.40 (m, 4H, CH_2); 3.05–3.65 (m, 4H, OCH_2); 3.85 (t, 2H, CH); 4.70–5.30 (m, 8H, $\text{CH}_2=$); 5.40–6.20 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$).

Triméthylsilyl-3 (éthoxy-1 méthyl-3 butyl)-2 pentadiène-1,3 (**5ba**): $n_D^{20} = 1.4538$.



IR (cm^{-1}): 3090m, 3070f, 1630m, 1600m, 995m, 980m, 900m ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 1250F, 840F, 755m (SiMe_3); 1110F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CD_3COCD_3 , $\delta(\text{ppm})$, 250 MHz): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 0.85 (d, J 6,8 Hz) et 0.88 (d, J 7 Hz)(6H, CH_3); 1.17 (t, J 7 Hz, 3H, OCH_2CH_3); 1.19–1.37 (m, 2H, CH_2); 1.70 (d, J 6.5 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 1.75–1.97 (m, 1H, CH); 3.35 (q, J 7 Hz) et 3.39 (q, J 7 Hz) (1H de OCH_2); 3.69 (q, J 7 Hz) et 3.73 (q, J 7 Hz)(1H de OCH_2); 3.69–3.80 (m, 1H, H_D); 4.57 (dd, J_{CB} 3 Hz, $^4J_{CD}$ 0.7 Hz, H_C); 5.17 (dd, J_{BC} 3 Hz, $^4J_{BD}$ 1.5 Hz, H_B); 6.05 (q, J 6.5 Hz, H_A).

Triméthylsilyl-3 (méthoxy-1 méthyl-3 butyl)-2 pentadiène-1,3 (**5bb**): $n_D^{20} = 1.4565$. IR (cm^{-1}): 3085f, 1625m, 1595m, 970m, 900m ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}$); 1245F, 830F, 750m (SiMe_3); 1095F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 0.85 (d, J 7 Hz, 6H, CH_3); 1.00–1.40 (m, 2H, CH_2); 1.45–2.10 (m, 1H, CH); 1.65 (d, J 6.4 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$); 3.25 (s, 3H, OCH_3); 3.30–3.65 (m, 1H, OCH); 4.50 (m, 1H) et 5.05 (m, 1H)($\text{CH}_2=$); 5.90 (q, J 6.4 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{}$).

Triméthylsilyl-3 (éthoxy-1 butène-3 yl)-2 pentadiène-1,3 (**5bc**): $n_D^{20} = 1.4638$. IR (cm^{-1}): 3075m, 1635m, 1625m, 1595m, 990m, 975m, 900m ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 1245F, 830F, 750m (SiMe_3); 1095F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 1.15 (t, J 7 Hz, 3H, CH_3); 1.70 (d, J 6.5 Hz, 3H, CH_3);

1.90–2.30 (m, 2H, CH₂); 3.05–3.95 (m, 3H, CHOCH₂); 4.55 (m, 1H) et 4.80 (m, 1H)(CH₂=); 4.95–5.30 (m, 2H, CH₂=CH); 5.50–6.20 (m, 2H, CH=).

Triméthylsilyl-3 (méthoxy-1 méthyl-3 butyl)-2 octadiène-1,3 (**5cb**): $n_D^{20} = 1.4599$. IR (cm⁻¹): 3080m, 1620m, 1590m, 965m, 895m (CH₂=CC=CH); 1245F, 830F, 750m (SiMe₃); 1095F (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.08 (s, 9H, SiMe₃); 0.70–2.30 (m, 18H, n-C₄H₉, i-C₄H₉); 3.20 (s, 3H, OCH₃); 3.20–3.50 (m, 1H, OCH); 4.42 (d, *J* 2.5 Hz, 1H, H_C); 4.92 (dd, *J* 2.5 Hz, *J* 1.2 Hz, 1H, H_B); 5.70 (t, *J* 6.8 Hz, 1H, H_A).

Triméthylsilyl-3 (éthoxy-1 butène-3 yl)-2 octadiène-1,3 (**5cc**): $n_D^{20} = 1.4647$. IR (cm⁻¹): 3080m, 1640m, 1625m, 1595m, 990m, 905F (CH₂=CC=CH, CH₂=CH); 1250F, 830F, 750m (SiMe₃); 1100F (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.08 (s, 9H, SiMe₃); 0.75–1.65 (m, 10H, i-C₃H₇, CH₃); 1.90–2.40 (m, 4H, CH₂); 3.05–3.85 (m, 3H, CH₂OCH₂); 4.50 (d, *J* 2.5 Hz, 1H, H_C); 4.80 (m, 1H, H_B); 4.90–5.20 (m, 2H, CH₂=); 5.50–6.15 (m, 1H, CH=); 5.75 (t, *J* 6.7 Hz, 1H, H_A).

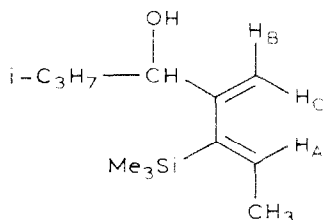
Triméthylsilyl-3 (méthoxy-1 méthyl-3 butyl)-2 méthyl-4 pentadiène-1,3 (**5db**): $n_D^{20} = 1.4620$. IR (cm⁻¹): 3090m, 3010m, 1630m, 1600m, 895m (CH₂=CC=C); 1250F, 830F, 755m (SiMe₃); 1105F (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.13 (s, 9H, SiMe₃); 0.85 (d) et 0.80 (d) (6H, CH₃); 1.00–1.35 (m, 2H, CH₂); 1.45–1.95 (m, 1H, CH); 1.67 (s, 3H) et 1.80 (s, 3H)(CH₃C=); 3.20–3.55 (m, 1H, OCH); 3.25 (s, 3H, OCH₃); 4.40 (dd, *J* 2.7 Hz, ⁴*J* 1 Hz, 1H) et 5.00 (dd, *J* 2.7 Hz, ⁴*J* 1.5 Hz, 1H)(CH₂=).

Triméthylsilyl-3 (éthoxy-1 butène-3)yl-2 méthyl-4 pentadiène-1,3 (**5dc**): $n_D^{20} = 1.4702$. IR (cm⁻¹): 3070m, 1635m, 1625m, 1595m, 990F, 895F (CH₂=CC=C, CH₂=CH); 1245F, 830F, 750m (SiMe₃); 1105F (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.13 (s, 9H, SiMe₃); 1.12 (t, *J* 6 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 1.65 (s, 3H) et 1.80 (s, 3H)(CH₃); 1.90–2.25 (m, 2H, CH₂); 3.10–3.75 (m, 3H, CHOCH₂); 4.30–5.15 (m, 4H, CH₂=); 5.40–6.15 (m, 1H, CH=).

(Méthoxy-1 méthyl-3 butyl)-2 méthyl-4 pentadiène-1,3 (**6db**): IR (cm⁻¹): 3080m, 1650m, 1625m, 895m (CH₂=CCH=C); 1090F (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.85 (d, 6H, CH₃); 1.05–1.95 (m, 3H, CH₂CH); 1.75 (s, 6H, CH₃–C=); 3.10 (s, 3H, OCH₃); 3.20–3.55 (m, 1H, OCH); 4.85 (m, 1H) et 5.05 (m, 1H) (CH₃=); 5.50 (s élargi, 1H, CH=).

(Éthoxy-1 butène-3) yl-2 méthyl-4 pentadiène-1,3 (**6dc**): $n_D^{20} = 1.4584$. IR (cm⁻¹): 3070m, 1640m, 990m, 900F (CH₂=CCH=C, CH₂=CH); 1090F (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 1.10 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1.76 (m, 6H, CH₃); 2.00–2.30 (m, 2H, CH₂); 3.00–3.70 (m, 3H, CHOCH₂); 4.65–5.15 (m, 4H, CH₂=); 5.30–6.05 (m, 2H, CH=).

Triméthylsilyl-3 (méthyl-2 propanol-1)-2 pentadiène-1,3 (*Z*) (**5be**):



$n_D^{20} = 1.4718$. IR (cm⁻¹): 3480F (OH); 3085f, 1625f, 1600f, 1000m, 975m (CH₂CC=CH); 1250F, 835f, 750m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.07 (s, 9H,

SiMe₃); 0.83 (d) et 0.97 (d) J 6.5 Hz, 6H, CH₃); 1.20 (s, 1H, OH); 1.40–2.05 (m, 1H, CH); 1.70 (d, J 6.4 Hz, 3H, CH₃C=); 3.75–3.90 (m, 1H, OCH); 4.55 (s élargi, 1H, H_C) et 5.05 (s élargi, 1H, H_B); 5.85 (q, J 6.4 Hz, 1H, H_A).

Mode opératoire général pour la réaction de protodésilylation des bis-silanes

On utilise un ballon de 100 ml à trois tubulures équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Dans le ballon préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, on introduit à l'aide d'une seringue à travers un septum, 10 ml de CH₂Cl₂, 4 mmol de silane et, à 0 °C, 4 mmol de CF₃COOH. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 15 h à cette température; il est ensuite traité comme dans le cas des acétals.

Remarque: Dans le cas du silane **1a**, la protodésilylation a aussi été réalisée en mettant à réagir à 20 °C 4 mmol de silane et 2.5 mmol de BF₃, 2CH₃COOH dans 5 ml de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à cette température pendant 20 min, puis traité comme précédemment.

Produits obtenus

Triméthylsilyl-1 butadiène-2,3 (**3ad**): $n_D^{20} = 1.4397$. IR (cm⁻¹): 3050f, 1950F, 855F (CH₂=C=CH); 1250F, 840F (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.25 (dt, J 8 Hz, J 2.8 Hz, 2H, CH₂); 4.40–4.70 (m, 2H, CH₂=); 4.70–5.30 (m, 1, CH=).

Triméthylsilyl-3 pentadiène-1,3 (**5bd**): Eb. 35 °C/15 torr; $n_D^{20} = 1.4529$. IR (cm⁻¹): 3090m, 3050f, 3020f, 1615F, 1580m, 990m, 950m, 900m (CH₂=CHC=CH); 1245F, 845F, 755m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.11 (s, 9H, SiMe₃); 1.75 (d, J 7 Hz, 3H, CH₃); 4.70–5.20 (m, 2H, CH₂=); 5.75 (q, J 7 Hz, 1H, CH₃CH=); 6.45 (dd, J 18 Hz, J 10.1 Hz, 1H, CH=).

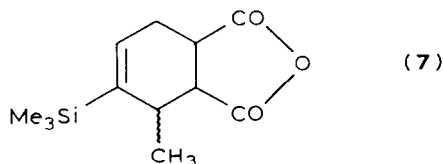
Triméthylsilyl-3 octadiène-1,3 (**5cd**); Eb. 40 °C/0.1 torr; $n_D^{20} = 1.4591$. IR (cm⁻¹): 3090m, 3050f, 3010f, 1615m, 1575f, 990m, 945m, 900m (CH₂=CHC=CH); 1250F, 830F, 750m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.11 (s, 9H, SiMe₃); 0.90 (t, 3H, CH₃); 1.10–1.50 (m, 4H, CH₂); 1.90–2.35 (m, 2H, CH₂C=); 4.85 (m, 1H) et 5.10 (m, 1H)(CH₂=); 5.70 (t, J 6.8 Hz, 1H, n-C₄H₉CH=); 6.50 (dd, J 18 Hz, J 10.3 Hz, 1H, CH₂=CH).

Triméthylsilyl-2 méthyl-2 pentadiène-3,4 (**3dd**): IR (cm⁻¹): 1950F (CH₂=C=C); 1245F, 840F, 750m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.00 (s, 6H, CH₃); 4.55–4.80 (2H, CH₂=) et 4.90–5.15 (1H, CH=) (système AB₂, J 6.7 Hz).

Réactions de Diels / Alder; modes opératoires

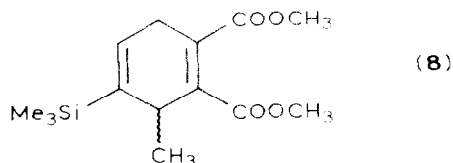
Elles ont été réalisées à partir du silane diénique conjugué **5bd**.

Préparation de 7. Dans un ballon à deux tubulures préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 5 ml de xylène anhydre, 4.2 mmol de silane et 21 mmol d'anhydride maléique. Le milieu réactionnel est chauffé 48 h à reflux. L'excès d'anhydride



maléique est éliminé par cristallisations successives dans l'éther de pétrole. L'élimination des produits volatils conduit à un produit huileux utilisé pour l'identification. Rdt. 40%. IR (cm^{-1}): 3015f, 1610m (CH=C); 1845m, 1775F (CO-O-CO); 1240F, 830F (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 0.06 (s, 9H, SiMe₃); 1.10 (d, *J* 7.3 Hz, 3H, CH₃); 2.35–2.65 (m, 2H, CH₂); 2.75–3.50 (m, 3H, CH); 6.07 (d, *J* 3.7 Hz) et 6.15 (d, *J* 4 Hz)(1H, CH=).

Préparation de 8. Dans le même appareillage que précédemment, on introduit 5



ml de benzène anhydre, 4.2 mmol de silane et 12.6 mmol d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le milieu réactionnel est chauffé 48 h à reflux. Après élimination du solvant, le produit de la réaction est isolé par évaporation-piégeage sous pression réduite. Rdt. 55%. IR (cm^{-1}): 3020f, 1615m (CH=C); 1720F (C=O); 1255F (C-O-C); 1250F, 835F (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 0.12 (s, 9H, SiMe₃); 1.05 (d, *J* 6.5 Hz, 3H, CH₃); 2.75–3.20 (m, 3H, CH₂, CH); 3.60 (s élargi, 6H, OCH₃); 5.95 (t, *J* 3.3 Hz, 1H, CH=). *N.B.*: L'étude de la stéréosélectivité dans ces réactions n'a pas encore été envisagée.

Bibliographie

- 1 S.K. Kiu et P.E. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 4047.
- 2 J. Pomet et N.B. Kolani, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 3609.
- 3 M. Montury, B. Psaume et J. Gore, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 163.
- 4 T.H. Chan, W. Mychajlowskij et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 1605.
- 5 W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, New York, 1983 et réf. incluses.
- 6 J. Pomet, D. Damour et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 333.
- 7 Pour une revue des transpositions cationiques 1,2 au niveau des composés organosiliciés, voir: A.G. Brook et A.R. Bassindale, dans P. de Mayo (Ed.), *Rearrangements in Ground and Excited States*, Academic Press, New York, 1980, Vol. II, p. 190–192.
- 8 Pour une revue concernant les migrations sur les cations vinyliques, voir: P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack et L.R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, 1979, p. 459–483.
- 9 R.L. Danheiser, D.J. Carini et A.J. Basak, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1604.
- 10 J. Enda et I. Kuwajima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 1589.
- 11 J. Pomet, L. Miginiac, K. Jaworski et B. Randrianoelina, *Organometallics*, 4 (1985) 333.
- 12 D.G. Batt et B. Ganem, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3323.
- 13 J. Pomet, K. Jaworski, N.B. Kolani, D. Mesnard, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 177.
- 14 A.D. Petrov et G.I. Nikishin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 93 (1953) 1049; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 841.
- 15 J.C. Masson, M. Le Quan et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 777.
- 16 H. Hommes, H.D. Verkruijse et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 99 (1980) 113.
- 17 L. Brandsma et H.D. Verkruijse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 52.
- 18 B. Bennetau, J.P. Pillot, J. Dunogués et R. Calas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 1094.
- 19 S.R. Sandler et W. Caro, *Organic Functional Group Preparations*, Acad. Press, New York, 1972, p. 1–75.
- 20 F. Barbot, L. Poncini, B. Randrianoelina et Ph. Miginiac, *J. Chem. Res. Synop.*, (1981) 343; *J. Chem. Res. Minip.*, (1981) 4016.
- 21 F.C. Whitmore et L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 481.
- 22 J.P. Pillot, B. Bennetau, J. Dunogués et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 3401.
- 23 I. Fleming et F. Roessler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 276.