

## Synthèse par voie organosilicique d'hétérocycles comportant deux hétéroatomes et un groupe vinylidène exocyclique

D. Damour, J. Pornet et L. Miginiac \*

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

(Reçu le 4 février 1988)

### Abstract

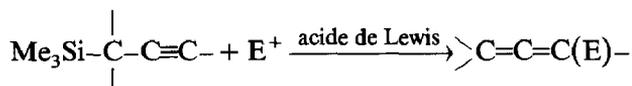
The  $\omega$ -silyloxypropargyltrimethylsilanes:  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{OSiMe}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}; n = 1, 2, 3$ ) react regioselectively with aliphatic aldehydes to give new vinylidene heterocyclic compounds, such as 6-alkyl-5-vinylidene-1,3-dioxanes, 7-alkyl-6-vinylidene-1,4-dioxepanes, 7-alkyl-4-thia-6-vinylidene-1-oxepanes, 7-alkyl-4-aza-6-vinylidene-1-oxepanes, and 8-alkyl-7-vinylidene-1,5-dioxocanes.

### Résumé

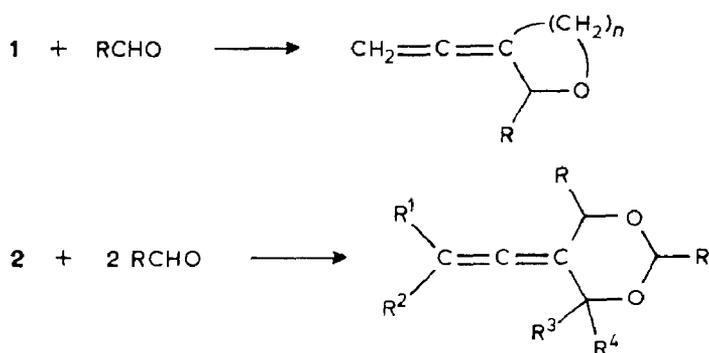
Les  $\omega$ -silyloxypropargyltriméthylsilanes:  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{OSiMe}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}; n = 1, 2, 3$ ) agissent de manière régiospécifique sur les aldéhydes aliphatiques pour conduire à de nouveaux hétérocycles à six, sept ou huit chaînons, comportant deux hétéroatomes (identiques ou différents), ainsi qu'un groupe vinylidène exocyclique.

### Introduction

Les propargyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur, et sont, de ce fait, des intermédiaires de synthèse très utiles pour atteindre la structure allénique [1–16]:

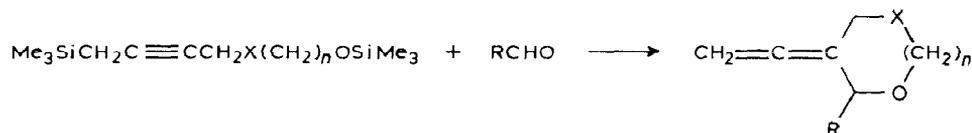


Nous avons récemment montré [17,18] que les silyloxypropargyltriméthylsilanes:  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OSiMe}_3$  ( $n = 2, 3, 4, 5$ ) (1) et  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)-(\text{R}^4)\text{OSiMe}_3$  (2) étaient des réactifs très commodes pour la préparation en une étape, à partir d'aldéhydes variés, d'hétérocycles comportant un seul atome d'oxygène et de dioxanes-1,3, à groupe vinylidène exocyclique:



Il était intéressant d'essayer de généraliser cette méthode de préparation d'hétérocycles (réaction de cyclisation *in situ*) à partir d' $\omega$ -silyloxypropargyl-triméthylsilanes possédant un autre hétéroatome dans leur chaîne carbonée, tels que les silanes **3**:  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{OSiMe}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$ ).

En effet, de tels composés sont susceptibles de conduire par action sur un aldéhyde, à de nouveaux cycles possédant deux hétéroatomes identiques ou différents:



Nous avons, dans un premier temps, étudié l'action sur les aldéhydes **4**:  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (**4a**),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  (**4b**),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$  (**4c**),  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$  (**4d**),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (**4e**),

des trois  $\omega$ -silyloxypropargyltriméthylsilanes ( $n = 2$ ):  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  (**3a**),  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  (**3b**),  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{iPr})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  (**3c**),

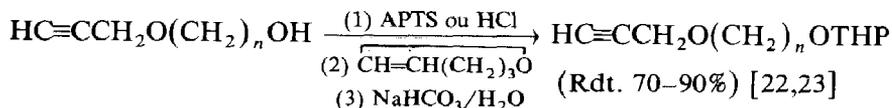
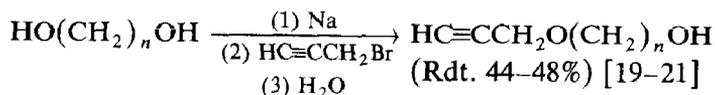
puis nous avons essayé de généraliser la réaction observée pour  $n = 2$  aux cas de  $n = 1$  et  $n = 3$ , à partir des silanes **3d** et **3e**, comportant deux atomes d'oxygène:  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{OSiMe}_3$  (**3d**),  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  (**3e**).

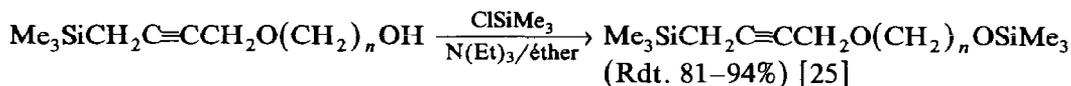
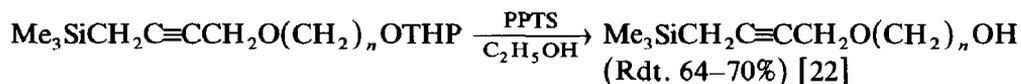
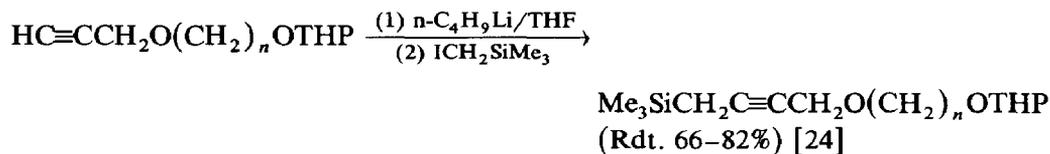
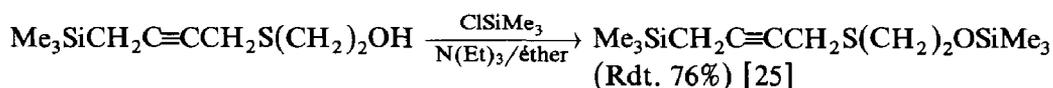
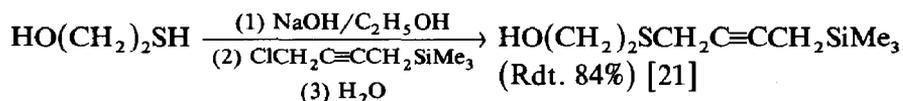
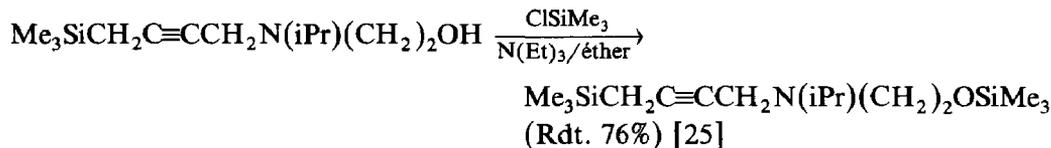
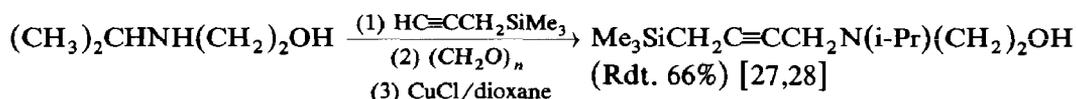
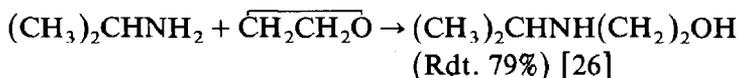
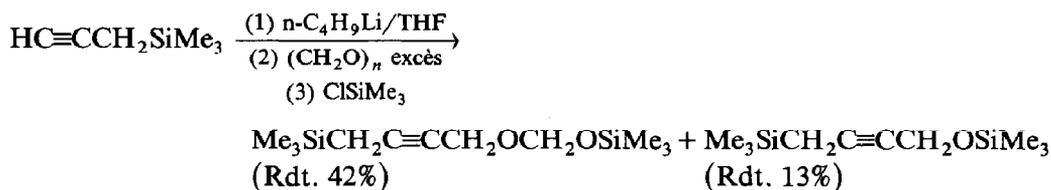
## Résultats et discussions

### Préparation des silanes **3**

Leur préparation est facilement réalisée par des méthodes de synthèse organométallique classiques.

#### Cas de **3a** et de **3e**



*Cas de 3b**Cas de 3c**Cas de 3d*

La formation majoritaire de **3d** résulte vraisemblablement d'une réaction d'hémi-acétalisation entre l'alcoolate lithien normalement attendu et le formaldéhyde en excès, suivie d'une silylation.

*Résultats obtenus avec les silanes 3a, 3b, et 3c*

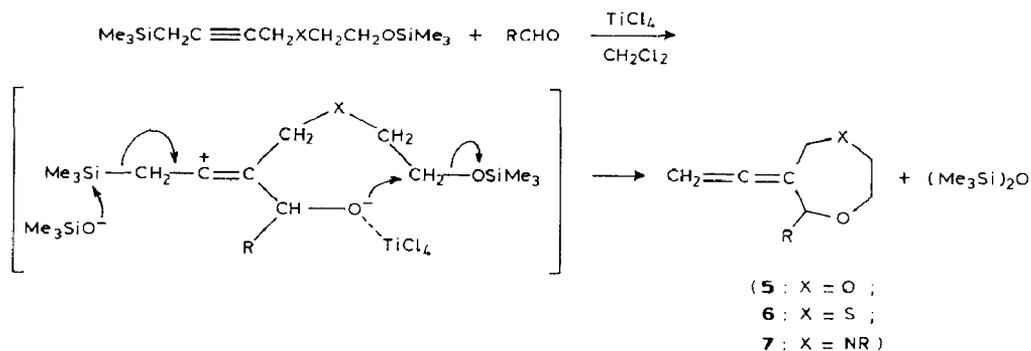
Pour chaque silane étudié, les meilleures conditions expérimentales ont été déterminées à partir de son action sur l'aldéhyde **4c**, en présence de  $\text{TiCl}_4$ . Les résultats obtenus figurent dans les Tableaux 1, 2 et 3 et permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Les silanes **3a** et **3b** réagissent dans de bonnes conditions (Rdt. 55–87%) avec les aldéhydes aliphatiques à groupe primaire, secondaire ou tertiaire pour conduire aux hétérocycles attendus; par contre, aucun produit défini n'a pu être isolé dans le cas de l'aldéhyde benzoïque.

Cette réaction constitue donc une bonne méthode de synthèse de vinylidène-6 dioxépannes-1,4 et de thia-4 vinylidène-6 oxépannes-1 substitués en 7 par un groupe alkyle.

(2) En présence d'un excès de  $\text{TiCl}_4$ , le silane **3c** réagit également avec l'aldéhyde **4c**, montrant ainsi que l'obtention d'aza-4 vinylidène-6 oxépannes-1 est réalisable par cette méthode; cependant nous n'avons par réussi à étendre ce résultat aux autres aldéhydes aliphatiques.

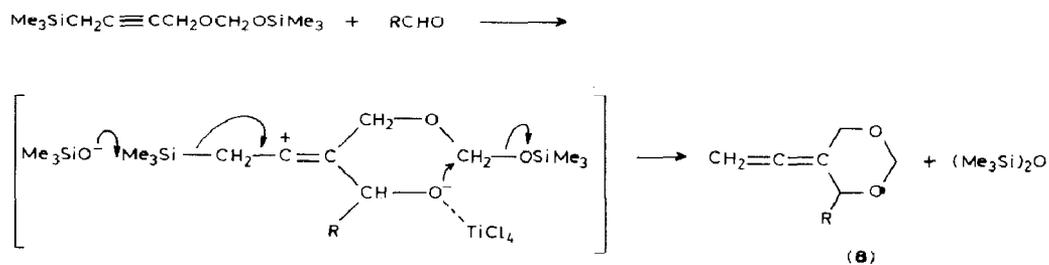
La formation de tels hétérocycles peut être interprétée de la manière suivante [17]:



#### Généralisation au cas du silane **3d**

Les résultats obtenus avec ce silane propargylique, dont la chaîne porte une fonction héli-acétal *O*-silylée, sont rassemblés dans le Tableau 4. Nous constatons la formation du vinylidène-5 dioxanne-1,3 substitué en 6, avec tous les aldéhydes aliphatiques et aromatiques envisagés (**4b-4e**), avec des rendements de 50 à 95%.

La formation de ce dioxanne peut-être interprétée de la manière suivante:



Cependant, avec les aldéhydes **4b** et **4c**, il se forme également une certaine quantité du même dioxanne que celui résultant de l'action du silane **2** ( $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}$ ) sur deux molécules d'aldéhyde [18].

Une telle réaction secondaire peut s'interpréter par l'intervention d'une deuxième molécule d'aldéhyde au niveau de l'intermédiaire réactionnel précédent. A remarquer que cette réaction secondaire n'intervient ni avec l'aldéhyde à groupe tertiaire **4d**, ni avec l'aldéhyde aromatique **4e**, vraisemblablement pour des raisons d'encombrement stérique; d'ailleurs, rappelons que les silanes **2** ne conduisent pas à des produits définis lors de leur action sur les aldéhydes **4d** et **4e** [18].

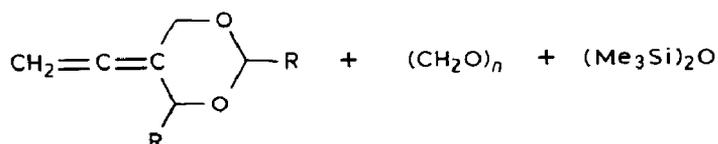
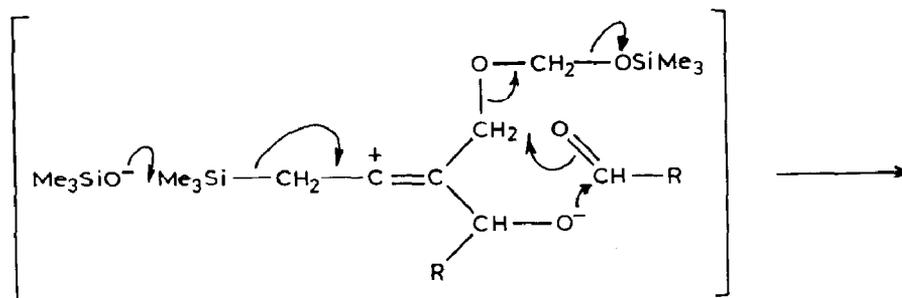


Tableau 1

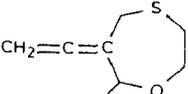
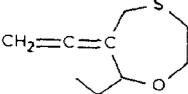
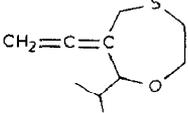
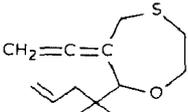
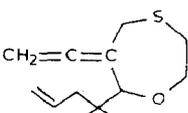
Action du silane 3a sur les aldéhydes en présence de  $\text{TiCl}_4$ 

4	Conditions <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt. (%)
4a	5/1.5/3 14 h à 20 °C	(5a)	84
4b	5/1.5/3 14 h à 20 °C	(5b)	87
4c	5/1.5/3 14 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	< 5
		(5c)	72
4d	5/1.5/3 14 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	51
		(5d)	40
4d	5/1.5/3 38 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	40
		(5d)	55
4e	5/1.5/3 38 h à 20 °C	mélange de produits <sup>b</sup> dont: 4e $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	30 30

<sup>a</sup> mmol 4/mmole  $\text{TiCl}_4$ /mmole silane. <sup>b</sup> présence du motif allénique en IR.

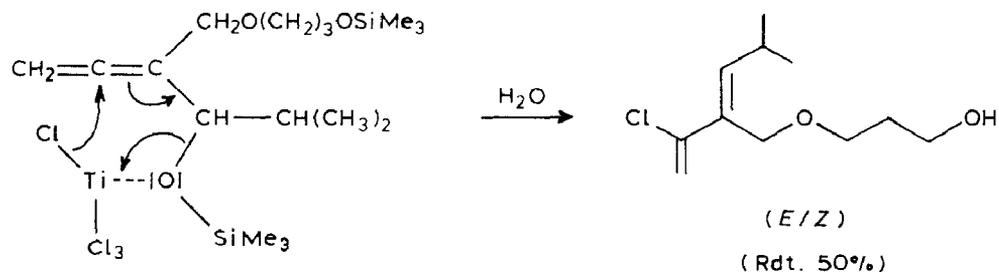
Tableau 2

Action du silane **3b** sur les aldéhydes **4** en présence de  $\text{TiCl}_4$ 

4	Conditions <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt. (%)
4a	5/1.5/3 2 h à 20 °C	 ( <b>6a</b> )	85
4b	5/1.5/3 2 h à 20 °C	 ( <b>6b</b> )	78
4c	5/1.5/3 2 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14
		 ( <b>6c</b> )	80
4d	5/1.5/3 2 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76
		 ( <b>6d</b> )	20
4d	5/1.5/3 20 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	40
		 ( <b>6d</b> )	58
4e	5/1.5/3 20 h à 20 °C	mélange de produits <sup>b</sup> dont;	
		<b>4e</b> $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	31 26

<sup>a</sup> mmol **4**/mmol  $\text{TiCl}_4$ /mmol silane. <sup>b</sup> Présence du motif allénique en IR.*Essais de généralisation au cas du silane 3e*

La réaction effectuée avec l'aldéhyde **4c**, en présence de  $\text{TiCl}_4$ , n'a pas conduit à l'hétérocycle attendu, mais, seulement au dérivé chloroprénique résultant de la chloration par  $\text{TiCl}_4$  de l'alcoolate  $\alpha$ -allénique [8].



La réaction de cyclisation a pu être obtenue en opérant en présence de  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (proportions 3/3/3, contact 20 h à 20 °C), mais elle est nettement plus

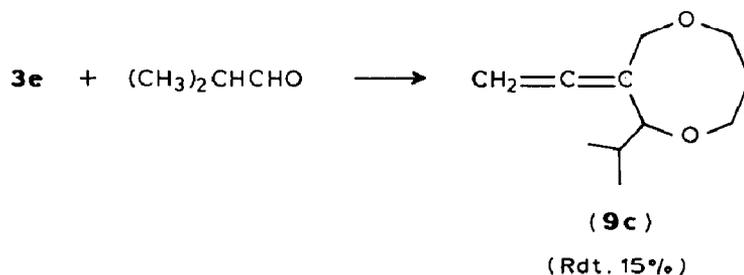
Tableau 3

Action de **3c** sur les aldéhydes **4** en présence de  $\text{TiCl}_4$ .

<b>4</b>	Conditions <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt. (%)
<b>4c</b>	3/4/3 14 h à 20 °C	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	80
<b>4c</b>	48 h à 20 °C	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{H}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7) \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array} \right.$ ( <b>7c</b> )	25
			57
<b>4c</b>	4/6/3 48 h à 20 °C	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7) \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ ( <b>7c</b> )	86
<b>4b</b>	3/5/3 48 h à 20 °C	mélange <sup>b</sup> de produits dont: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	30
<b>4b</b>	4/6/3 48 h à 20 °C	mélange <sup>b</sup> de produits dont $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	25

<sup>a</sup> mmol **4**/mmol  $\text{TiCl}_4$ /mmol silane. <sup>b</sup> Présence du motif allénique en IR.

difficile à obtenir que dans les cas précédents, ce qui est tout à fait similaire aux observations faites pour la formation de cycles à huit chaînons [17]:



Malgré cette restriction, notre méthode a permis l'accès à un alkyl-8 vinylidène-7 dioxocanne-1,5.

## Conclusion

Cette étude nous a montré que la préparation de silanes propargyliques, dont la chaîne comporte deux hétéroatomes plus ou moins éloignés l'un de l'autre, est réalisable; elle a également montré que l'action de tels silanes sur un aldéhyde permet d'obtenir des hétérocycles à six, sept et même huit chaînons, comportant deux hétéroatomes, identiques ou différents, ainsi qu'un groupe vinylidène exocyclique.

Tableau 4

Action du silane **3d** sur les aldéhydes **4**, en présence d'un acide de Lewis

<b>4</b>	Acide de Lewis	Condi-tions <sup>a</sup>	Produits obtenus	Rdt. (%)
<b>4c</b>	BF <sub>3</sub> ·Ether	3/3/3 1 h à 20° C	mélange de produits dont	< 5
<b>4c</b>	TiCl <sub>4</sub>	4/1.5/3 1 h à 0° C	 	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH 13 32
				50
<b>4c</b>	TiCl <sub>4</sub>	7/1.5/3 1 h à 0° C	 	29 64
<b>4b</b>	TiCl <sub>4</sub>	7/1.5/3 1 h à 0° C	 	31 68
<b>4d</b>	TiCl <sub>4</sub>	7/1.5/3 7 h à 0° C		95
<b>4e</b>	TiCl <sub>4</sub>	7/1.5/3 1 h à 0° C	 	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OH 30 30
				36
<b>4e</b>	TiCl <sub>4</sub>	7/1.5/3 8 h à 0° C		89

<sup>a</sup> mmol **4**/mmol acide de Lewis/mmol silane.

## 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 2m (diamètre: 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30, 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% SE 30.

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  $\text{CCl}_4$  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 pour la préparation des matières premières est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, 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  $\pm 0,3\%$ .

### *Préparation des silanes 3*

Ils sont préparés selon les schémas réactionnels indiqués dans la partie théorique, en utilisant les modes opératoires classiques décrits dans la littérature [19-28].

Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des composés 3 figurent dans le Tableau 5.

### *Réaction des silanes 3 avec les dérivés carbonylés 4, en présence d'un catalyseur*

*Appareillage.* Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote. On utilise un ballon de 100 ml à trois tubulures, préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Le solvant, les réactifs et le catalyseur sont introduits dans le ballon à l'aide d'une seringue à travers un septum. Les basses températures nécessaires sont obtenues en maintenant le ballon dans les vapeurs d'un bain d'azote liquide.

*Solvant.*  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : le produit commercial est distillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sous atmosphère d'azote.

*Catalyseurs.*  $\text{TiCl}_4$ : le produit commercial est utilisé tel quel; il est conservé sous atmosphère d'azote.

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : le produit commercial est redistillé et conservé sous atmosphère d'azote.

### *Mode opératoire général*

Au réactif électrophile en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml), on ajoute à  $-65^\circ\text{C}$  le catalyseur, puis à  $-60^\circ\text{C}$  le silane 3. On laisse le milieu réactionnel revenir à 0 ou  $20^\circ\text{C}$  (voir Tableaux) et on maintient cette température durant le temps voulu.

Le milieu réactionnel est alors traité par 50 ml de solution saturée en  $\text{NaHCO}_3$  et extrait par  $3 \times 40$  ml d'éther. La phase organique est séchée sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et distillée sous pression réduite partielle après élimination des solvants. Le produit de la réaction est analysé par CPG à l'aide d'une colonne à remplissage SE 30 et/ou carbowax.

*Remarque:* Tous les produits ont été isolés par CPG préparative à l'aide d'une colonne à remplissage SE30 ou carbowax.

*Produits obtenus:* Ce sont tous des produits nouveaux. Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des hétérocycles dioxygénés 5, 8, 9, figurent dans le

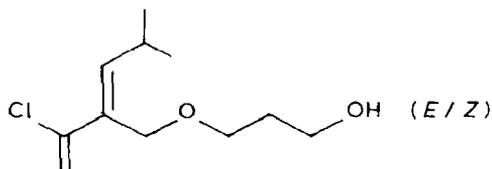
Tableau 5

Caractéristiques physiques et spectroscopiques des silanes 3

3	Rdt. (%)	Eb. °C/Torr	$n_D^{20}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (CCl <sub>4</sub> , δ (ppm))
3a	94	86/0.1	1.4436	2210m (C≡C); 1250F, 835F, 750m (SiMe <sub>3</sub> ) 1125F (C-O); 1090 (Si-O)	0.08 (s,9H,SiMe <sub>3</sub> ); 0.10(s, 9H,OSiMe <sub>3</sub> ); 1.40 (t, <i>J</i> 2.4 Hz,2H,CH <sub>2</sub> Si); 3.25-3.80 (m,4H,OCH <sub>2</sub> ); 4,00 (t, <i>J</i> 2.4 Hz,2H,C <sub>2</sub> )
3b	85	102/0.1	1.4749	2220m (C≡C); 1240F, 840F, 755f (SiMe <sub>3</sub> ); 1085F (Si-O); 660f (C-S)	0.12 (s,18H,SiMe <sub>3</sub> ); 1.45 (t, <i>J</i> 2.5 Hz,2H,CH <sub>2</sub> Si); 2.65(t, <i>J</i> 7 Hz,2H,CH <sub>2</sub> S); 3.15(t, <i>J</i> 2,5 Hz,2H,CH <sub>2</sub> ); 3.65(t, <i>J</i> 7 Hz,2H,CH <sub>2</sub> O)
3c	76	114/0.5	1.4501	2230f (C≡C); 1250F, 835F, 755m (SiMe <sub>3</sub> ); 1085F (Si-O)	0.08(s,9H,SiMe <sub>3</sub> ); 0.10(s, 9H,OSiMe <sub>3</sub> ); 1.00(d, <i>J</i> 6.3 Hz,6H,CH <sub>3</sub> ); 1.40(t, <i>J</i> 2.3 Hz,2H,CH <sub>2</sub> Si); 2.50(t, <i>J</i> 6.5 Hz,2H,CH <sub>2</sub> N); 2.85 (hept. <i>J</i> 6.3 Hz,1H,CH); 3.25(t, <i>J</i> 2.3 Hz,2H,CH <sub>2</sub> ); 3.50(t, <i>J</i> 6.5 Hz,2H,OCH <sub>2</sub> )
3d	42	66/0.1	1.4408	2215m (C≡C); 1250F, 840F, 755m (SiMe <sub>3</sub> ); 1040F (C-O)	0.12(s,18H,SiMe <sub>3</sub> ); 1.43 (t, <i>J</i> 2.5 Hz,2H,CH <sub>2</sub> ); 4.07 (t, <i>J</i> 2.5 Hz,2H,OCH <sub>2</sub> ); 4.80(s,2H,OCH <sub>2</sub> O).
3e	81	111/0.2	1.4442	2210m(C≡C); 1250F, 840F, 755m (SiMe <sub>3</sub> ); 1120F (C-O); 1085F (Si-O)	0.05(s,9H,SiMe <sub>3</sub> ); 0.10(s, 9H,SiMe <sub>3</sub> ); 1.45(t, <i>J</i> 2.5 Hz,2H,CH <sub>2</sub> Si); 1.70(q, <i>J</i> 6 Hz, 2H,CH <sub>2</sub> ); 3.45(t, <i>J</i> 6 Hz,2H,CH <sub>2</sub> OSi); 3.60(t, 6 Hz,2H,OCH <sub>2</sub> ); 3.95(t, <i>J</i> 2.5 Hz,2H,CH <sub>2</sub> C≡C)

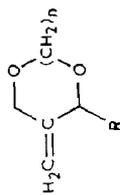
Tableau 6. Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des thia-4 vinylidène-6 oxépannes-1 (6) figurent dans le Tableau 7.

*N*-Isopropyl aza-4 isopropyl-7 vinylidène-6 oxépanne-1 (7c).  $n_D^{20} = 1.4793$ ; IR(cm<sup>-1</sup>): 3080f, 1955F, 840F (C=C=C); 1100F (C-O-C). RMN(CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.85 (d, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.95 (d, 6H, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.55–2.10 (m, 1H, CH-CHO); 2.40–2.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.85 (h, 1H, CH); 2.95–3.20 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>); 3.25–4.00 (m, 3H, CHOCH<sub>2</sub>); 4.50–4.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=).



IR (cm<sup>-1</sup>): 3440F (OH); 1615m, 885F (CH<sub>2</sub>=C-C=CH); 1100F (C-O-C).

Tableau 6

Caractéristiques physiques et spectroscopiques des hétérocycles dioxogénés **5** ( $n = 2$ ), **8** ( $n = 1$ ) et **9** ( $n = 3$ ):

Hétéro-cycle	R	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))
<b>5a</b>	$\text{CH}_3$	-	3050f, 1950F, 840F (C=C=C); 1115F (C-O)	1.20(d, 3H, $\text{CH}_3$ ); 3.20-4.30 (m, 7H, OCH, OCH <sub>2</sub> ); 4.50-4.90 (m, 2H, $\text{CH}_2$ )
<b>5b</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	1.4860	3050f, 1950F, 840F (C=C=C), 1115F (C-O)	0.90(t, J 7 Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ); 1.20-1.85(m, 2H, $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ); 3.15-4.35(m, 7H, OCH, OCH <sub>2</sub> ); 4.50-4.90(m, 2H, $\text{CH}_2$ )
<b>5c</b> <sup>a</sup>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1.4830	3050f, 1950F, 840F (C=C=C); 1110F (C-O)	0.85(d, J 6 Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ); 1.45-2.15(m, 1H, CH); 3.35-4.20 (m, 7H, OCH <sub>2</sub> , OCH); 4.60-4.85(m, 2H, $\text{CH}_2$ )
<b>5d</b>	Allyl( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> C	1.4781	3070m, 1640m, 1000m, 910m ( $\text{CH}_2$ =CH); 1950F, 840F (C=C=C); 1120F (C-O)	0.85(s, 6H, $\text{CH}_3$ ); 1.80-2.30(m, 2H, $\text{CH}_2$ , C=); 3.35-4.20(m, 7H, OCH <sub>2</sub> , OCH); 4.60-5.15(m, 4H, $\text{CH}_2$ ); 5.40-6.15(m, 1H (CH=)
<b>8b</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	1.4798	3060f, 1965F, 840F (C=C=C); 1085F, 1010F (C-O)	0.85(t, J 7 Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ); 1.30-1.80(m, 2H, $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ); 4.00-4.60(m, 5H, OCH <sub>2</sub> , OCH); 4.60-5.00(m, 2H, $\text{CH}_2$ )
<b>8c</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1.4751	3060f, 1965F, 840F (C=C=C); 1085F, 1010F (C-O)	0.85(d, J 6 Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ); 1.35-2.15(m, 1H, CH); 4.00-4.60 (m, 5H, OCH <sub>2</sub> , OCH); 4.60-4.95(m, 2H, $\text{CH}_2$ )
<b>8d</b>	Allyl( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> C	1.4839	3075m, 1640m, 990F, 910F, ( $\text{CH}_2$ =CH); 1965F, 840F (C=C=C); 1090F, 1020F (C-O)	0.85(s, 6H, $\text{CH}_3$ ); 2.00(d, J 8 Hz, 2H, $\text{CH}_2$ , C=); 3.95-4.60(m, 5H, OCH <sub>2</sub> , OCH); 4.60-5.15(m, 4H, $\text{CH}_2$ ); 5.35-6.15(m, 1H, CH=)
<b>8e</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	-	3070f, 3040f, 1600f, 740m, 690m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1965m, 850F (C=C=C); 1090F, 1020F (C-O)	4.30-4.70(m, 4H, $\text{CH}_2$ ); 4.70-5.00(m, 2H, $\text{CH}_2$ ); 5.40(s, 1H, CH); 7.10-7.60(m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>9c</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	-	3050cf, 1950F, 845F (C=C=C); 1110F (C-O)	0.80(d) et 0.95(d) (6H, $\text{CH}_3$ ); 1.40-2.00(m, 3H, $\text{CH}_2$ , CH); 3.25-4.15(m, 7H, OCH <sub>2</sub> , OCH); 4.60-4.80(m, 2H, $\text{CH}_2$ )

<sup>a</sup> Spectre de masse:  $m/e$  168 ( $M^+$ ), 153, 125, 93, 91, 81, 73, 52 interalia.

Tableau 7

Caractéristiques physiques et spectroscopiques des thia-4 vinylidène-6 oxépannes-1 (6)

6	R	$n_D^{20}$	IR( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ ppm)
6a	$\text{CH}_3$	1.5451	3050f,1950F, 845F (C=C=C); 1095 (C-O); 660f(C-S)	1.20(d,3H, $\text{CH}_3$ ); 2.40–4.50(m, 7H, $\text{CH}_2$ ,CH); 4.60–4.85(m,2H, $\text{CH}_2=$ )
6b	$\text{C}_2\text{H}_5$	1.5377	3050f,1950F,845F (C=C=C);1095F (C-O);660f(C-S)	0.90(t, $J$ 7 Hz,3H, $\text{CH}_3$ ); 1.25–1.70(m,2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 2.25–4.45(m,7H, $\text{CH}_2$ ,CH); 4.60–4.85(m,2H, $\text{CH}_2=$ )
6c <sup>a</sup>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1.5297	3050f,1950F,845F (C=C=C); 1090F (C-O); 660f(C-S)	0.90(d, $J$ 6,8 Hz,6H, $\text{CH}_3$ ); 1.50–2.15 (m,1H,CH); 2.55–3.05 (m,2H, $\text{CH}_2\text{S}$ ); 3.10–3.45(m,2H, $\text{OCH}_2$ ); 3.50–4.10(m,2H, $=\text{CCH}_2$ ); 4.25–4.55(m,1H,OCH); 4.70– 4.95(m,2H, $\text{CH}_2=$ )
6d	Allyl( $\text{CH}_3$ )C		3070f,1640m, 995m,910m ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ); 3050f, 1950F,845F (C=C=C); 1095F (C-O); 660f(C-S)	0.85(s,6H, $\text{CH}_3$ ); 1.90–2.20(m, 2H, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 2.50–2.95(m,2H, $\text{CH}_2\text{S}$ ); 3.00–3.40(m,2H, $\text{OCH}_2$ ); 3.45–3.90(m,2H, $=\text{CCH}_2\text{S}$ ); 4.15– 4.60(m,1H,OCH); 4.65–5.15(m, 4H, $\text{CH}_2=$ ); 5.20–6.15(m,1H, $\text{CH}=\text{}$ )

<sup>a</sup> Spectre de masse:  $m/e$  184 ( $M^+$ ); 184, 169, 141, 113, 89, 84, 79, 77, 60, 52 interalia. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)/TMS): 17.62 (q,  $J$  125.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 19.30 (q,  $J$  125.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 32.74 (t,  $J$  141.7 Hz,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 33.43 (d,  $J$  117.4 Hz, CH); 33.91 (t,  $J$  136.9 Hz,  $=\text{C}-\text{CH}_2$ ); 74.27 (t,  $J$  142.6 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 76.83 (t,  $J$  167.8 Hz,  $\text{CH}_2=$ ); 85.63 (d,  $J$  145.4 Hz, CHO); 105.45 (s,  $=\text{C}$ ); 206.09 (s,  $=\text{C}=\text{}$ ).

1er isomère élué en CPG préparative. RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  (ppm): 1.00 (d, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.25 (s, 1H, OH); 1.55–1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.50–3.05 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.40–3.80 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 3.95 (s, 2H,  $=\text{CCH}_2$ ); 5.20 (s, 1H) et 5.40 (s, 1H)( $\text{CH}_2=$ ); 5.35 (d, 1H, CH).

2ème isomère élué en CPG préparative. RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  (ppm): 1.00 (d 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.20 (s, 1H, OH); 1.50–1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.40–3.00 (m, 1H, CH); 3.25–3.80 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.10 (s, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2$ ); 5.25 (s, 1H) et 5.45 (s, 1H) ( $\text{CH}_2=$ ); 6.00 (d, 1H, CH).

## Bibliographie

- 1 P. Bourgeois et G. Mérault, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 273 (1971) 714.
- 2 P. Bourgeois et G. Mérault, J. Organomet. Chem., 39 (1972) C44.
- 3 G. Délérís, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organomet. Chem., 93 (1975) 43.
- 4 J. Pernet, Tetrahedron Lett., (1980) 2049.
- 5 A.D. Despo, S.K. Chiu, T. Flood et P.E. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5120.
- 6 R. Schmid, P.L. Huesmann et W.S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5122.
- 7 T. Flood et P.E. Peterson, J. Org. Chem., 45 (1980) 5006.
- 8 J. Pernet, Tetrahedron Lett., (1981) 453.
- 9 J. Pernet, Tetrahedron Lett., (1981) 455.
- 10 J. Pernet et B. Randrianoelina, Tetrahedron Lett., (1981) 1327.
- 11 J.P. Pillot, B. Bennetau, J. Dunoguès et R. Calas, Tetrahedron Lett., (1981) 3401.

- 12 J. Pomet et N'B. Kolani, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 3609.
- 13 B. Bennetau, J.P. Pillot, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 1094.
- 14 J. Pomet, K. Jaworski, N'B. Kolani, D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 177.
- 15 J. Pomet, D. Mesnard et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 4083.
- 16 J. Pomet, L. Miginiac, K. Jaworski et B. Randrianoelina, *Organometallics*, 4 (1985) 333.
- 17 J. Pomet, D. Damour et L. Miginiac, *Tetrahedron*, 42 (1986) 2017.
- 18 J. Pomet, D. Damour, B. Randrianoelina et L. Miginiac, *Tetrahedron*, 42 (1986) 2501.
- 19 R. Faure et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1569.
- 20 A.T. Bottini, F.P. Corson et E.F. Bottner, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2988.
- 21 A.T. Bottini et E.F. Bottner, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 385 et 389.
- 22 W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, J. Wiley, New York, 1981, p. 21 et réf. incluses.
- 23 S.R. Sandler et W. Karo, *Organic Functional Group Preparations*, Academic Press, New York, 1972, Vol. III, p. 21 et réf. incluses.
- 24 S.K. Chiu et P.E. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4047.
- 25 E.J. Corey et B.B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2549.
- 26 J.H. Biel, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1306.
- 27 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 58.
- 28 R. Mornet, *Thèse de Doctorat d'Etat*, 1973, Paris, p. 13.