

Synthèse d'alkyl-2 tétrahydro-2,3,6,7 oxépinnes et oxocinnes à partir d'allylsilanes

B. Guyot, J. Pernet et L. Miginiac *

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

(Reçu le 20 avril 1989)

Abstract

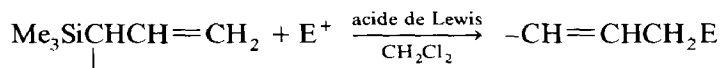
In the presence of boron trifluoride etherate, the ω -silyloxyallyltrimethylsilanes $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiMe}_3$ ($n = 2, 3$) regiospecifically react with aliphatic or aromatic aldehydes but less readily with aliphatic ketones, to give unsaturated oxygen-containing heterocycles, such as 2-alkyl-2,3,6,7-tetrahydrooxepines and 2-alkyl-2,3,6,7-tetrahydrooxocins, by an intramolecular process.

Résumé

En présence d'éthérate de trifluorure de bore, les ω -silyloxyallyltrimethylsilanes $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiMe}_3$ ($n = 2, 3$) réagissent aisément avec les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques et moins facilement avec les cétones aliphatiques, pour conduire de manière régiospécifique, par un processus intramoléculaire, à des hétérocycles oxygénés insaturés tels que les alkyl-2 tétrahydro-2,3,6,7 oxépinnes et oxocinnes.

Introduction

Les allyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles, en présence d'un acide de Lewis, et sont de ce fait des intermédiaires de synthèse très utiles [1–4]:

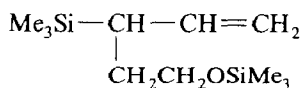


Ces réactifs peuvent également donner lieu à des réactions intramoléculaires, conduisant ainsi à des systèmes cycliques insaturés [5,6].

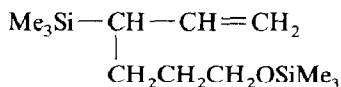
La préparation de cycles de taille moyenne à fonction éther, analogues de molécules naturelles isolées à partir d'organismes marins [7], est un problème de synthèse organique très intéressant, mais difficile à résoudre dans certains cas [8,9].

Nous proposons ici une nouvelle voie permettant, à partir d'allylsilanes, d'accéder à des éthers cycliques à sept ou huit chaînons comportant en outre une liaison éthylénique endocyclique.

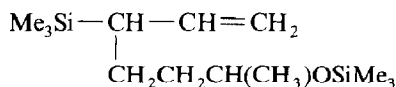
Notre étude a porté sur la synthèse et la réactivité des silanes allyliques fonctionnels suivants:



(1a)



(1b)



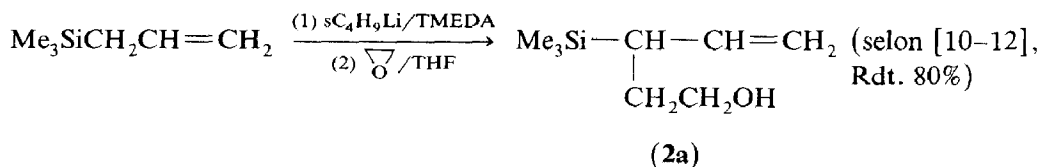
(1c)

nous avons observé que de tels silanes étaient des précurseurs efficaces pour la synthèse d'alkyl-2 (ou aryl-2) tétrahydro-2,3,6,7 oxépines et oxocinnes, par réaction avec des dérivés carbonylés, en présence d'un acide de Lewis.

Préparation des ω -silyloxyallyltriméthylsilanes (1)

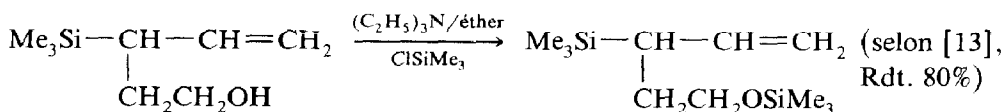
Ils sont obtenus par l'intermédiaire des ω -hydroxyallyltriméthylsilanes **2**, en réalisant les suites réactionnelles suivantes:

(1) Préparation de 1a



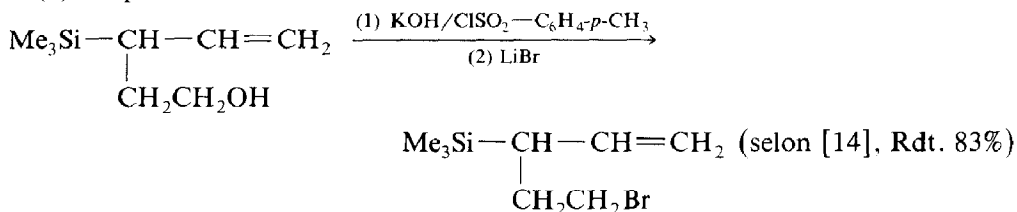
(2a)

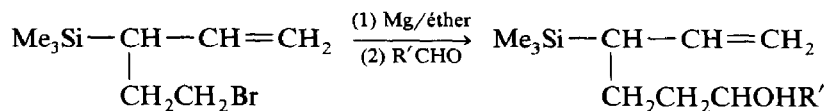
cette réaction est sélective, puisque, en accord avec [12], nous obtenons moins de 5% d'alcool à structure linéaire.



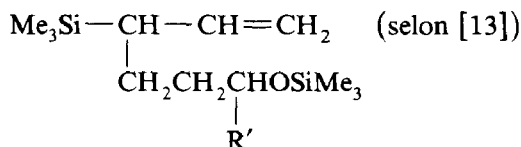
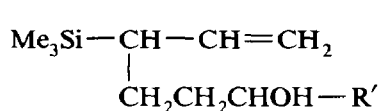
(1a)

(2) Préparation de 1b et 1c





(2b: R' = H, Rdt. 56%;

(2c: R' = CH₃, Rdt. 55%)

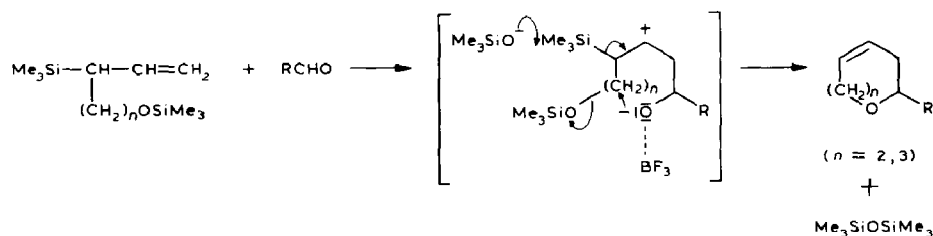
(1b: R' = H, Rdt. 75%;

1c: R' = CH₃, Rdt. 82%)

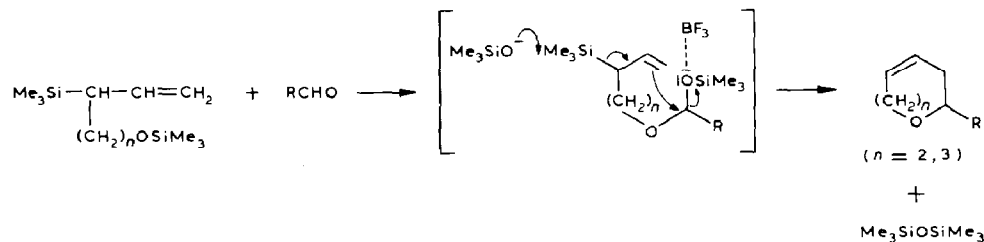
Réaction des silanes 1 avec les dérivés carbonylés

Les silanes **1a**, **1b** et **1c** ont été traités par divers aldéhydes et cétones en présence d'éthérate de trifluorure de bore, selon des conditions expérimentales analogues à celles utilisées dans le cas de réactions entre les ω-silyloxypropargyltriméthylsilanes et les dérivés carbonylés [15].

La seule réaction observée est la formation d'hétérocycles oxygénés insaturés à sept et huit chaînons (Tableaux 1 et 2). Pour expliquer ce résultat, on peut envisager l'action initiale de l'allylsilane sur l'aldéhyde, suivie de la cyclisation:



Cependant, la réaction peut aussi débuter par la formation, catalysée par l'acide de Lewis, d'un hémiacétal silylé qui réagit ensuite avec l'allylsilane:



Les résultats figurant dans les Tableaux 1 et 2 permettent en outre de faire les remarques suivantes:

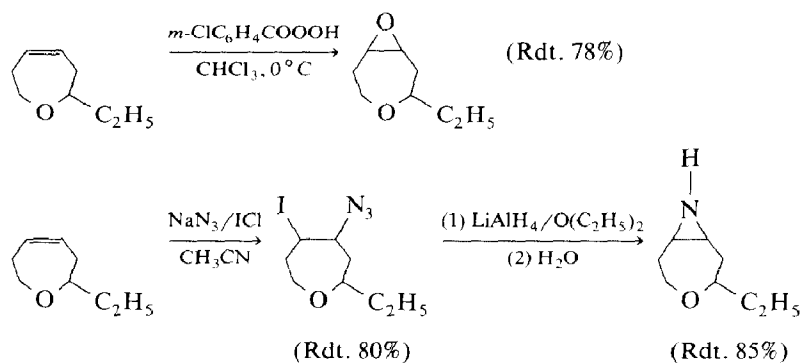
la formation d'oxépines **3** (cycles à sept chaînons) a lieu aisément avec les aldéhydes aliphatiques à groupe primaire ou secondaire et les aldéhydes aromatiques; la réaction a lieu également avec l'acétone, mais moins facilement; dans les mêmes conditions expérimentales, la formation d'oxocinnes **4** (cycles à huit chaînons) est plus difficile; cependant, si l'on augmente le temps de contact des réactifs, les oxocinnes se forment avec de bons rendements dans le cas des aldéhydes aliphatiques et aromatiques. Par contre, la réaction est très difficile avec l'acétone.

Enfin, la formation par cette méthode d'alkyl-2 dihydro-2,3,6*H*-pyrannes est théoriquement envisageable, en utilisant le silane fonctionnel $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-CH}_2\text{OSiMe}_3$; mais ce dernier composé n'a pas pu être préparé par suite de l'intervention prépondérante de l'élimination de Peterson [16] au sein du milieu réactionnel, conduisant ici au butadiène-1,3.

Etude de la fonctionnalisation de l'oxépine **3b** au niveau de la double liaison

Deux types de fonctionnalisation ont été étudiés à partir d'une alkyl-2 oxépine: transformation en époxyde selon [17], et transformation en aziridine selon [18,19].

Dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessous, les deux réactions ont été facilement réalisées:



Compte tenu de la grande réactivité des fonctions aziridine et époxyde, en particulier vis à vis des réactifs nucléophiles [20,21], de tels dérivés doivent permettre d'accéder à des oxépines et oxocinnes diversement substitués. De plus, les aziridines bicycliques peuvent elles-mêmes présenter des propriétés biologiques intéressantes [20].

Conclusion

La réaction de cyclisation mise au point dans ce travail constitue une voie commode et efficace pour préparer des hétérocycles oxygénés à sept ou huit chaînons, à double liaison endocyclique; ces composés, tout en présentant un intérêt certain en tant qu'hétérocycles, peuvent également être, ainsi que nous l'avons montré, d'utiles intermédiaires de synthèse, compte tenu de la grande réactivité de la double liaison.

Partie expérimentale

Introduction

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% SE 30, ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 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 de 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 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, d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule $\pm 0.3\%$ (Service central d'analyse du CNRS).

Préparation des silanes allyliques ω -fonctionnels 1

Ils ont été préparés selon les schémas réactionnels indiqués dans la partie théorique, en utilisant les modes opératoires classiques décrits dans la littérature [10-14]. Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des composés 1 et des ω -hydroxyallyltriméthylsilanes (2) correspondants sont explicitées ci-dessous.

ω -Silyloxyallyltriméthylsilanes (1)

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (1a). Eb. $50^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4327$; Rdt. 80%. IR (cm^{-1}): 3080m, 3060f, 1625m, 995m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1250F, 835F, 750m (SiMe_3); 1090F (Si-O). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.00 (s, 9H, SiMe_3); 0.07 (s, 9H, OSiMe_3); 1.35-1.85 (m, 3H, CH_2); 3.15-3.85 (m, 2H, OCH_2); 4.50-5.05 (m, 2H, CH_2); 5.10-6.00 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (1b). Eb. $58^\circ\text{C}/0.05$ Torr; $n_D^{20} = 1.4323$; Rdt. 75%. IR (cm^{-1}): 3080m, 3050f, 1625m, 995m, 890F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1245F, 830F, 745m (SiMe_3); 1090F (Si-O). RMN (CCl_4 , δ ppm): -0.03 (s, 9H, SiMe_3); 0.06 (s, 9H, OSiMe_3); 1.20-1.85 (m, 5H, CH_2); 3.35-3.75 (m, 2H, OCH_2); 4.60-5.10 (m, 2H, CH_2); 5.20-6.10 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$ (1c). Eb. $55^\circ\text{C}/0.05$ Torr; Rdt. 82%. IR (cm^{-1}): 3085m, 3060f, 1630m, 990m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1250F, 835F, 750m (SiMe_3); 1090F (Si-O). RMN (CCl_4 , δ ppm): -0.03 (s, 9H, SiMe_3); 0.06 (s, 9H, OSiMe_3); 1.05 (d, J 6 Hz, 3H, CH_3); 1.15-1.75 (m, 5H, CH_2); 3.45-4.00 (m, 1H, OCH); 4.50-5.05 (m, 2H, CH_2); 5.15-6.00 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$).

ω -Hydroxyallyltriméthylsilanes (2)

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2a). Eb. $60^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4550$; Rdt. 80%. IR (cm^{-1}): 3320F (OH); 3080m, 3055f, 1625m, 995F, 890F ($\text{CH}=\text{CH}_2$);

1250F, 835F, 750m (SiMe₃); 1060F (C–O). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.25–1.90 (m, 5H, CH,CH₂); 3.35–3.75 (m, 3H, CH₂OH); 4.55–5.15 (m, 2H, CH₂=); 5.20–6.05 (m, 1H, CH=).

Me₃SiCH(CH=CH₂)CH₂CH₂CH₂OH (**2b**). Eb. 71° C/0.1 Torr; $n_D^{20} = 1.4547$; Rdt. 56%. IR (cm⁻¹): 3330F (OH); 3080m, 3055f, 1630m, 1000m, 895F (CH=CH₂); 1250F, 835F, 750m (SiMe₃); 1060F (C–O). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.25–1.90 (m, 5H, CH,CH₂); 3.35–3.75 (m, 3H, CH₂OH); 4.55–5.15 (m, 2H, CH₂=); 5.20–6.05 (m, 1H, CH=).

Me₃SiCH(CH=CH₂)–CH₂–CH₂–CHOH–CH₃ (**2c**). Eb. 70° C/0.1 Torr; Rdt. 55%. IR (cm⁻¹): 3350F (OH); 3080m, 3055f, 1630m, 1000m, 890F (CH=CH₂); 1250F, 835F, 750m (SiMe₃); 1125F (C–O). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.10 (d, *J* 6 Hz, 3H, CH₃); 1.25–1.85 (m, 5H, CH,CH₂); 2.95 (s, 1H, OH); 3.40–3.95 (m, 1H, OCH); 4.50–5.05 (m, 2H, CH₂=); 5.10–6.05 (m, 1H, CH=).

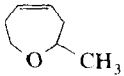
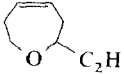
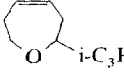
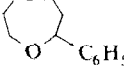
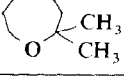
Action des silanes **1** sur les dérivés carbonylés

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: dichlorométhane; le produit commercial est distillé sur P₂O₅, sous atmosphère d'azote.

Tableau 1

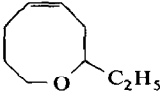
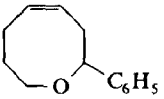
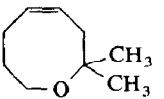
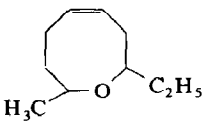
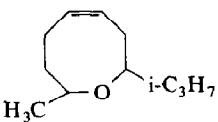
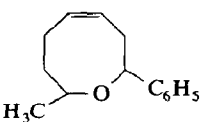
Action de **1a** sur les dérivés carbonylés

Aldéhyde ou cétone	Proportions des réactifs et conditions ^a	Produit obtenu	Rdt. (%)
CH ₃ CHO	6/6/6	 (3a)	54
C ₂ H ₅ CHO	6/6/6	 (3b)	87
i-C ₃ H ₇ CHO	6/6/6	 (3c)	87
C ₆ H ₅ CHO	6/6/6	 (3d)	90
CH ₃ COCH ₃	6/6/6	 (3e)	36 ^b

^a 15 ml CH₂Cl₂, 6 mmol dérivé carbonylé, 6 mmol BF₃·O(C₂H₅)₂, 6 mmol silane; réaction à –65° C, 30 min de –65 à 20° C, 1 h à 20° C. ^b On récupère 50% de l'alcool correspondant au silane de départ; le rendement en oxépine n'est pas amélioré en prolongeant le contact des réactifs à température ambiante pendant 5 h.

Tableau 2

Action de **1b** et **1c** sur les dérivés carbonylés

Silane	Aldéhyde ou cétone	Proportions des réactifs et conditions ^a	Produit obtenu	Rdt. (%)
1b	C ₂ H ₅ CHO	6/6/6		(4a) 55
1b	C ₆ H ₅ CHO	6/6/6		(4b) 77
1b	CH ₃ COCH ₃	6/6/6		(4c) 5 ^b
1c	C ₂ H ₅ CHO	6/6/6		(4d) 65
1c	i-C ₃ H ₇ CHO	6/6/6		(4e) 72
1c	C ₆ H ₅ CHO	6/6/6		(4f) 56 ^c

^a 15 ml CH₂Cl₂, 6 mmol dérivé carbonylé, 6 mmol BF₃·O(C₂H₅)₂, 6 mmol silane; réaction à -65 °C, 30 min de -65 à 20 °C, 4 h à 20 °C. ^b On récupère l'alcool correspondant au silane de départ (80%). ^c Dans ce cas, contact des réactifs 4 h à 0 °C seulement.

Catalyseur: étherate de trifluorure de bore; le produit commercial est distillé et conservé sous atmosphère d'azote.

Mode opératoire général selon [15]. Au réactif électrophile (6 mmol) en solution dans le dichlorométhane (15 ml), on ajoute à -65 °C 6 mmol (0.74 ml) d'étherate de trifluorure de bore. On agite le milieu réactionnel pendant 5 min à cette température, puis on additionne le silane (6 mmol). On laisse alors la température du milieu réactionnel revenir à 20 °C en 30 min environ et on maintient l'agitation à cette température pendant un temps variant de 1 à 5 h (voir Tableaux 1 et 2). Le milieu réactionnel est alors traité par 100 ml d'une solution saturée en NaHCO₃ et extrait par 3 × 50 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K₂CO₃ et les solvants sont éliminés par évaporation jusqu'à une pression de 20 Torr. Après son isolement par évaporation-piégeage sous pression réduite, le produit est obtenu pur par CPG préparative sur colonne à remplissage SE 30.

Tableau 3

Caractéristiques physiques et spectroscopiques des oxépines **3**

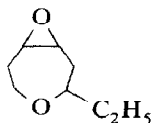
3	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)	RMN (CCl ₄ , δ ppm)
3a	1.4541	3020m, 1650m, 690F (CH=CH Z); 1115F (C-O-C)	1.15 (d, J 6.3 Hz, 3H, CH ₃); 2.00– 2.50 (m, 4H, CH ₂); 3.00–3.70 (m, 2H, OCH, 1H de OCH ₂); 3.90 (dt, J 11.6 Hz, J 3.6 Hz, 1H de OCH ₂); 5.50–5.90 (m, 2H, CH=)
3b	1.4510	3020m, 1655m, 695F (CH=CH Z); 1125F (C-O-C)	0.90 (t, J 6 Hz, 3H, CH ₃); 1.15–1.70 (m, 2H, CH ₂ CH ₃); 2.00–2.50 (m, 4H, CH ₂); 2.90–3.50 (m, 2H, OCH, 1H de OCH ₂); 3.95 (dt, J 11.6 Hz, J 3.6 Hz, 1H de OCH ₂); 5.50–5.80 (m, 2H, CH=)
3c	1.4539	3020m, 1650m, 695F (CH=CH Z); 1105F (C-O-C)	0.90 (d, J 6 Hz, 6H, CH ₃); 1.40– 1.95 (m, 1H, CH); 2.00–2.45 (m, 4H, CH ₂); 2.85–3.55 (m, 2H, OCH, 1H de OCH ₂); 3.95 (dt, J 11.6 Hz, J 3.6 Hz, 1H de OCH ₂); 5.55–5.95 (m, 2H, CH=) Spectre de masse ^a
3d	1.5419	3070m, 1605m, 1490m, 750F(C ₆ H ₅); 3030F, 1655m, 695F (CH=CH Z); 1110F (C-O-C)	2.05–2.60 (m, 4H, CH ₂); 3.40 (ddd, J 11.6 Hz, J 9.0 Hz, J 3.0 Hz, 1H de OCH ₂); 4.10 (dt, J 11.6 Hz, J 3.6 Hz, 1H de OCH ₂); 4.25 (dd, J 8.6 Hz, J 3.6 Hz, 1H, OCH); 5.55–5.90 (m, 2H, CH=); 7.10 (s, 5H, C ₆ H ₅)
3e	–	3030m, 1655m, 695F (CH=CH Z); 1095F (C-O-C)	1.10 (s, 6H, CH ₃); 2.05–2.40 (m, 4H, CH ₂); 3.60 (dd, J 5.6 Hz, J 4.3 Hz, 2H, OCH ₂); 5.35–5.85 (m, 2H, CH=)

^a Spectre de masse: M théorique 140.12011; M trouvée 140.1202; m/e (%): 140 (M^+ , 9); 117 (1); 97 (15); 81 (1); 79 (3); 72 (3); 68 (100); 41 (32) inter alia.

Hétérocycles obtenus. Ce sont tous des produits nouveaux. Leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques figurent dans les Tableaux 3 et 4.

Réactions de fonctionnalisation de l'oxépine (3b). L'époxydation et la transformation en aziridine ont été réalisées en utilisant les modes opératoires classiques décrits dans la littérature [17–19].

Produits obtenus



$n_D^{20} = 1.4569$; Rdt. 78%. IR (cm⁻¹): 1280m (C-O-C oxiranne); 1120F (C-O-C oxépanne). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.85 (t, J 6 Hz, 3H, CH₃); 1.10–1.60 (m, 2H, CH₂CH₃); 1.65–2.05 (m, 4H, CH₂); 2.80–3.85 (m, 5H, CH, OCH₂).

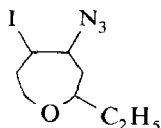
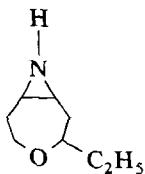


Tableau 4

Caractéristiques physiques et spectroscopiques des oxocinnes 4

4	n_D^{20}	IR (cm^{-1})	RMN (CCl_4 , δ ppm)
4a	1.4610	3030m, 1650f, 720F (CH=CH Z); 1105F (C-O-C).	0.90 (t, J 6.0 Hz, 3H, CH_3); 1.15– 1.75 (m, 4H, CH_2); 1.75–2.75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH=}$); 2.90–4.10 (m, 3H, OCH, OCH_2); 5.35–5.95 (m, 2H, CH=)
4b	1.6329	3060m, 1605m, 1495m, 755F, 700F (C_6H_5); 3025m, 1645f, 715F (CH=CH Z); 1100F (C-O-C).	1.20–2.85 (m, 6H, CH_2); 3.20– 4.40 (m, 3H, OCH, OCH_2); 5.40– 6.00(m, 2H, CH=); 7.20 (s, 5H, C_6H_5)
4c	–	3030m, 1650f, 720F (CH=CH Z); 1100F (C-O-C).	1.10 (s, 6H, CH_3); 1.30–1.80 (m, 2H, CH_2); 1.85–2.30 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH=}$); 3.40–3.75 (m, 2H, OCH_2); 5.55–5.90 (m, 2H, CH=)
4d	1.4529	3030m, 1650f, 720F (CH=CH Z); 1115F, 1065F (C-O-C).	0.95 (t, 3H, CH_3); 1.00 (d, 3H, CH_3CH); 1.25–1.65 (m, 4H, CH_2); 1.70–2.75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH=}$); 2.80– 3.80 (m, 2H, OCH); 5.25–5.85 (m, 2H, CH=)
4e	1.4550	3030m, 1650f, 720F (CH=CH Z); 1130F, 1070F (C-O-C).	0.85 (d, J 6 Hz, 6H, CH_3); 1.00 (d, J 6 Hz, 3H, OCHCH_3); 1.20– 1.75 (m, 3H, CH, CH_2); 1.80–2.60 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH=}$); 2.65–3.00 (m, 1H, OCHCH); 3.10–3.70 (m, 1H, OCH); 5.20–5.80 (m, 2H, CH=)
4f	1.5298	3060m, 1605m, 1495m, 755F, 700F (C_6H_5); 3020F, 1645f, 720F (CH=CH Z); 1120F, 1060F (C-O-C).	1.10 (d, J 6 Hz, 3H, CH_3); 1.40– 1.90 (m, 2H, CH_2); 1.95–3.00 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH=}$); 3.50–4.10 (m, 1H, OCHCH_3); 4,40 (dd, J 7.6 Hz, J 3.6 Hz, 1H, OCH); 5.55–6.20 (m, 2H, CH=); 7.40 (s, 5H, C_6H_5)

Rdt. 80%. IR (cm^{-1}): 2105F (N_3) [18]; 1130F (C-O-C). Ce produit est utilisé brut pour la réaction de formation de l'aziridine.



$n_D^{20} = 1.4788$; Rdt. 85%. IR (cm^{-1}): 3300m (NH); 1115F (C-O-C). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.85 (t, J 6 Hz, 3H, CH_3); 1.10–1.75 (m, 5H, CH_2CH_3 , NH, CH [20]); 1.80–2.45 (m, 4H, CH_2); 3.10–4.00 (m, 3H, OCH, OCH_2).

Bibliographie

- 1 T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, 1979, p. 761 et références incluses.
- 2 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981, p. 97 et références incluses.

- 3 W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 173 et références incluses.
- 4 J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 659 et références incluses.
- 5 I. Fleming, A. Pearce et R.L. Snowden, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976) 182.
- 6 D. Schinzer, *Synthesis*, 1988, p. 263–273 et références incluses.
- 7 D.J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.*, 1984, p. 251.
- 8 L.E. Overman, A. Castaneda et T.A. Blumenkopf, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1303.
- 9 L.E. Overman, T.A. Blumenkopf, A. Castaneda et A.S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3516.
- 10 R. Corriu et J. Massé, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) C5.
- 11 E. Ehlinger et P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5004.
- 12 E. Schaumann et A. Kirschning, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 4281.
- 13 E.J. Corey et B.B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2549.
- 14 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 159.
- 15 J. Pornet, D. Damour et L. Miginiac, *Tetrahedron*, 42 (1986) 2017.
- 16 D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780.
- 17 H. Hibbert et P. Burt, *Organic Syntheses*, Wiley, New York, 1964, Coll. Vol. 1, p. 494.
- 18 F.W. Fowler, A. Hassner et L.A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2077.
- 19 A. Hassner, G.J. Matthews et F.W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5046.
- 20 O.C. Dermer et G.E. Ham, *Ethylenimine and other aziridines*, Academic Press, New York, 1969, p. 99, 106, 394 et références citées.
- 21 A.I. Meyers, *Heterocycles in organic Synthesis*, Wiley, New York, 1974, p. 6 et références citées.