

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 277–287
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 23066

Allénysilanes fonctionnels

II *. Synthèse par voie organoaluminique du 2-triméthylsilylbuta-2,3-diéнал et application à la synthèse d'alcools secondaires α -alléniques triméthylsilylés

Danielle Mesnard et Léone Miginiac

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

(Reçu le 28 novembre 1991; révisé le 29 janvier 1992)

Abstract

The 2-trimethylsilyl-2,3-butadienal is easily prepared, in good yield, by the reaction at -80°C between triethylorthoformate and the organoaluminum compound prepared from $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$. The resulting conjugated aldehyde reacts readily with various organometallic compounds (containing Al, Mg, Zn) to produce alcohols resulting from an 1,2-addition only, but for the saturated or phenylic magnesium derivatives which also give products from 1,4-addition.

Résumé

Le 2-triméthylsilylbuta-2,3-diéнал est facilement préparé par réaction à -80°C entre l'orthoformiate de triéthyle et l'organoaluminique issu de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$. Cet aldéhyde conjugué réagit aisément avec des organométalliques variés (Al, Mg, Zn), par un processus normal d'addition-1,2, sauf dans le cas de magnésiens saturés ou phényliques où il apparaît également le produit dérivant d'une addition-1,4.

Introduction

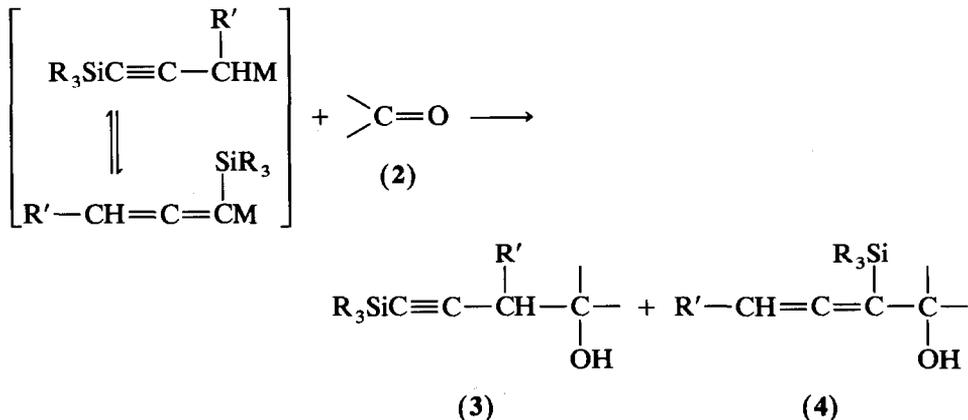
Poursuivant notre étude de nouvelles voies d'accès à des allénysilanes et alcynylsilanes fonctionnels [1,2], nous avons envisagé ici l'étude du comportement vis-à-vis de l'orthoformiate d'éthyle des organométalliques $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{M}$ (**1a**, $\text{M} = \text{ZnBr}$; **1b**, $\text{M} = \text{MgBr}$; **1c**, $\text{M} = \text{Al}_{2/3}\text{Br}$) **.

Correspondence to: Prof. L. Miginiac.

* Pour la partie I, voir D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 299.

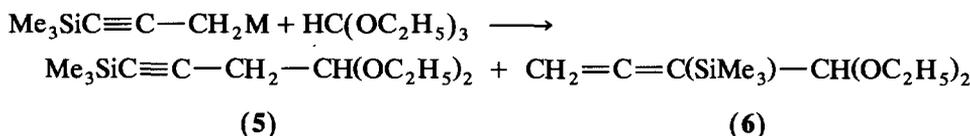
** La numérotation des produits correspond à celle utilisée dans les mémoires précédents [1,2].

Rappelons que la sélectivité de l'action sur les aldéhydes et cétones simples d'organométalliques du type: $R_3SiC\equiv C-CH(R')M$ ($M = Li$ [3,4], Mg [3,5], Zn [5-8], Al [5,8], B [9] et Sn [10]) a été étudiée. La réaction peut conduire à deux alcools, dont les proportions dans le mélange varient en fonction de la nature de M et parfois en fonction de celle du solvant:

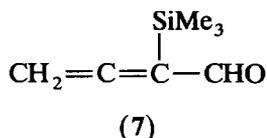


En pratique, les lithiens, magnésiens et zinciques conduisent uniquement ou de manière prépondérante à l'alcool homopropargylique **3**, les aluminiques et boranes donnent essentiellement l'alcool α -allénique **4** et les stanniques fournissent un mélange des deux alcools. Lors de l'action des organométalliques **1a**, **1b** et **1c** sur des cétones α -chlorées [1,2], la régiosélectivité de la réaction s'est avérée être la même que celle observée ci-dessus.

Lors de la réaction avec l'orthoformiate d'éthyle, la formation d'un mélange de deux acétals **5** et **6**, en proportions variables selon la nature de M , paraissait probable [28,29]:



En fait, l'aluminique **1c** s'est révélé être un réactif très intéressant, puisqu'il conduit directement à l'aldéhyde α -allénique α -triméthylsilylé **7**:

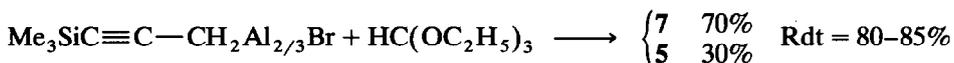


à coté d'une faible quantité d'acétal **5**; de plus, l'aldéhyde **7** ainsi obtenu s'est montré un réactif performant pour la préparation par voie organométallique d'alcools secondaires α -alléniques α -triméthylsilylés de type **4**, dont certains sont d'accès très difficile par d'autres méthodes.

Action de l'aluminique **1c** sur l'orthoformiate d'éthyle

La réaction entre les réactifs **1c** et $HC(OC_2H_5)_3$ pris en quantité équimoléculaire, réalisée à $-80^\circ C$ pour éviter une deuxième substitution [11], a

conduit, après hydrolyse et traitements usuels, au mélange suivant:



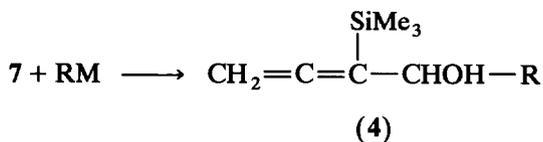
L'obtention de 7 peut s'interpréter par la formation préalable de l'acétal α -allénique 6 qui se transforme totalement en aldéhyde lors du traitement par l'eau du milieu réactionnel; en effet, il a été observé dans plusieurs cas que les acétals α -insaturés s'hydrolysent bien plus facilement que les acétals β -insaturés [12,13].

La réaction ci-dessus permet donc de préparer *en une seule étape* le 2-triméthylsilylbuta-2,3-diéнал 7, aldéhyde nouveau à notre connaissance; à noter que ce produit est aisément séparable par distillation de l'acétal β -acétylénique 5 qui l'accompagne. Ce résultat est très intéressant: en effet, d'autres voies d'accès aux acétals et aldéhydes α -alléniques sont connues [14,15,30-35], mais elles nécessitent généralement la réalisation de plusieurs étapes et, de plus, paraissent difficiles à généraliser à la préparation d'aldéhydes de type 7, en particulier au niveau de l'élaboration des matières premières nécessaires.

Enfin, signalons que l'emploi dans cette réaction du zincique 1a ou du magnésien 1b est bien moins avantageux, puisqu'il se forme, avec des rendements moyens, un mélange de produits dans lequel l'acétal 5 est le produit majoritaire.

Réactivité de l'aldéhyde 7 vis-à-vis d'organométalliques allyliques, alléniques, vinyliques et α -fonctionnels

La réaction, effectuée dans des conditions expérimentales usuelles, a été étudiée dans le cas de magnésiens, zinciques et aluminiques dérivant de bromures α -insaturés; elle conduit dans tous les cas aux seuls alcools secondaires attendus 4, avec de bons rendements (Tableau 1):



Il en est de même avec un magnésien vinylique et avec les zinciques dérivant d'un α -bromoester et d'un α -bromoamide tertiaire. Ces résultats sont en accord avec le fait qu'un aldéhyde conjugué réagit généralement en donnant une réaction d'addition-1,2, sauf cas particuliers [16a]. En série organométallique allylique, la réaction a lieu avec transposition allylique, tandis qu'avec le bromure de benzylmagnésium la réaction a lieu normalement. Dans le cas du zincique issu du 1-bromo-2-butyne, la réaction aurait dû conduire au mélange des deux alcools [17] $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$.

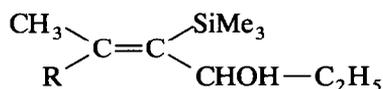
Le premier de ces alcools n'apparaît pas parmi les produits isolés, tandis qu'on observe la présence d'une quantité notable de l'alcool $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Un tel résultat peut se justifier par la formation initiale, au sein du milieu réactionnel, de l'alcoolate zincique α, α' -biallénique attendu; celui-ci, par le jeu de

Réactivité de l'aldéhyde 7 vis-à-vis des magnésiens saturés et phényles

La réaction entre l'aldéhyde 7 et un magnésien saturé ou phényle a également lieu (Tableau 2), mais conduit à une très faible quantité d'alcool secondaire 4, à côté d'une fraction renfermant un ou plusieurs produits et présentant en IR une bande de forte intensité à 1665 cm^{-1} ; malheureusement, par suite d'une résinification très rapide, il n'est pas possible d'isoler un produit défini par distillation, par chromatographie en phase gazeuse préparative et même par chromatographie liquide haute performance préparative.

Afin de caractériser la formation éventuelle d'un deuxième produit de réaction, nous avons traité par un excès de bromure d'éthylmagnésium le mélange brut restant après hydrolyse et traitements usuels. Dans les trois cas étudiés, nous avons obtenu, en plus de l'alcool secondaire α -allénique 4, un alcool secondaire α -éthylénique 8:



(8, R = C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, C_6H_5)

L'alcool 8 résulte vraisemblablement de la formation au sein du milieu réactionnel initial, de l'aldéhyde β -éthylénique 9 s'isomérisant rapidement en aldéhyde

Tableau 2

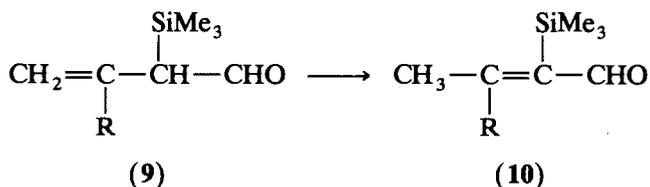
Action sur l'aldéhyde $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO}$ de magnésiens saturés ou phényles

RM	Solvant	Produits obtenus	Rdt %	Observations
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	éther ou THF	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CHO} \end{array} \right] \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO} \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CHO} \end{array} \right]^a$	15 45	Addition-1,2 Addition-1,4 et isomérisation
		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)-\text{CHO} \end{array} \right] \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO} \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)-\text{CHO} \end{array} \right]^a$	< 5 48	Addition-1,2 Addition-1,4 et isomérisation
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	éther	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CHO} \end{array} \right] \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO} \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CHO} \end{array} \right]^a$	30 20	Addition-1,2 Addition-1,4 et isomérisation

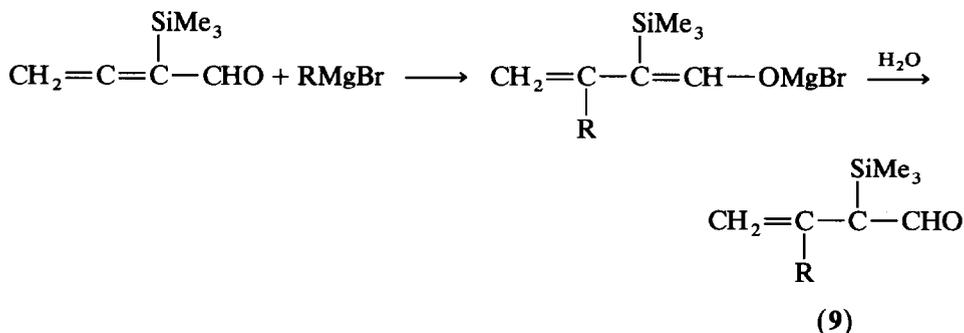
Conditions standard: 2 RM + 1 R'CHO, addition de l'aldéhyde à 0°C , 30 min à 0°C , retour à 20°C et 2 h à 20°C . Après traitements usuels, le produit brut de la réaction est aussitôt traité par deux équivalents de bromure d'éthylmagnésium au sein de l'éther (voir partie expérimentale). ^a Produit caractérisé sous

forme de l'alcool $\text{CH}_3-\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}(\text{R})-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

α -éthylénique 10:



En conséquence, il est tout à fait plausible d'envisager l'intervention d'une addition-1,4 lors de l'action des magnésiens saturés et phényliques sur l'aldéhyde 7.



Ce résultat est corroboré par les faits suivants:

- l'addition-1,4 de magnésiens saturés sur les aldéhydes α -insaturés a été observée dans quelques cas, généralement lorsqu'un encombrement stérique notable intervient [16b];
- les cétones α -alléniques donnent lieu à une réaction d'addition-1,4 avec le bromure d'éthylmagnésium, alors qu'elles réagissent selon un processus d'addition-1,2 dans le cas des magnésiens issus du chlorure d'allyle et du bromure de propargyle [14,19].

Conclusion

Nous avons mis au point la préparation du 2-triméthylsilylbuta-2,3-diéнал. Par voie organométallique, cet aldéhyde permet d'accéder aisément à des alcools secondaires α -alléniques α -triméthylsilylés, à groupement R β -insaturé ou α -fonctionnel; dans le cas de magnésiens saturés ou phényliques, la formation de produits résultant d'un processus d'addition-1,4 a pu être caractérisée.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre: 0.63 cm) remplissage soit 20% SE30, soit 20% Carbowax 20M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm), remplissage soit 30% SE30, soit 30% Carbowax 20 M sur Chromosorb W.

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; tf, très faible.

Les spectres ^1H RMN ont été enregistrés:

- soit à 60 MHz, en solution dans CCl_4 , sur un appareil Perkin-Elmer R24A (les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence);

- soit à 90 MHz, en solution dans CDCl_3 , sur un appareil JEOL JNM EX 90 (CHCl_3 servant de référence interne, $\delta = 7.26$ ppm).

Les spectres ^{13}C RMN ont été enregistrés à 22.5 MHz sur un appareil JEOL JNM EX 90, en solution dans CDCl_3 (utilisé comme solvant et comme référence interne, $\delta = 77.00$ ppm). Multiplicité des raies: s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet.

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ près.

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'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.

Préparation de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO}$

A l'aluminique préparé au sein de l'éther à partir de 0.1 mol de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ [2,5,8], on ajoute 280 ml d'éther anhydre. Après refroidissement à -80°C , on ajoute, goutte à goutte, à cette température, 0.075 mol de $\text{HC}(\text{OEt})_3$ fraîchement distillé et dilué dans un égal volume d'éther. Après la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 2 h à -80°C . On refroidit ensuite à -100°C et on ajoute lentement 100 ml d'eau. Après une nuit au repos, la phase organique est décantée. On extrait par 5×50 ml d'éther puis on sèche sur K_2CO_3 . Les solvants sont soigneusement éliminés sous pression réduite. L'aldéhyde $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO}$ (Rdt = 60–65%) est séparé de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt = 25–30%) par évaporation-piégeage sous 0,05 Torr, à température $\leq 35^\circ\text{C}$.

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO}$. Liquide jaune vif se conservant à -18°C pendant quinze jours maximum. IR (cm^{-1}): 3330f, 1660F (C=O); 2820m, 2720m (CHO); 1940F, 1915F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 850F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN (90 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe_3); 4.93 (s, 2H, $\text{CH}_2=$); 9.69 (s, 1H, CHO). ^{13}C RMN (22.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): -0.45 (CH_3Si); 73.00 ($\text{CH}_2=$); 104.54 ($=\text{C}-\text{Si}$); 194.22 (CHO); 225.01 ($=\text{C}=\text{C}$).

$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Eb. $50-51^\circ\text{C}/0.1$ Torr. IR (cm^{-1}): 2180F (C \equiv C); 1250F, 840F, 760m (SiMe_3); 1125F, 1065F (C–O–C). ^1H RMN (60 MHz, CCl_4 , δ ppm): 0.14 (s, 9H, SiMe_3); 1.15 (t, 6H, CH_3 , J 7 Hz); 2.40 (d, 2H, CH_2 , J 6 Hz); 3.50 et 3.55 (2q, 4H, CH_2O , J 7 Hz); 4.52 (t, 1H, CH, J 6 Hz).

Préparation des organométalliques

Ils sont préparés par des modes opératoires classiques décrits dans la littérature:

- organométalliques allyliques [11,20–22];
- organométalliques dérivant d'halogénures propargyliques [11,20–22];

- magnésiens vinyliques [23];
- zinciques dérivant d'un α -bromoester [24] ou d'un α -bromoamide [25];
- magnésiens saturés ou phényliques [16c].

Mode opératoire général de réaction entre un organométallique et l'aldéhyde
 $CH_2=C=C(SiMe_3)-CHO$

A l'organométallique préparé à partir de 0.05 mol de dérivé halogéné et refroidi à 0°C, on ajoute, goutte à goutte, en maintenant la température au voisinage de 0°C, 0.022 mol (3.1 g) d'aldéhyde en solution dans un égal volume de solvant. L'agitation est ensuite maintenue à 0°C pendant 30 min, puis on laisse revenir à température ambiante en 2 h.

Après hydrolyse, extraction par 5 × 50 ml d'éther, la phase organique est séchée sur K_2CO_3 . Les solvants sont éliminés sous pression réduite partielle et les produits sont isolés par distillation (et purifiés, si nécessaire, par CPG préparative sur colonne de 3 m à remplissage SE30).

Alcools secondaires α -alléniques obtenus

$CH_2=C=C(SiMe_3)-CHOH-CH_2CH=CH_2$. Eb. 47–48°C/0.5 Torr. IR (cm^{-1}): 3430 large (OH); 3080m, 1640m, 995F, 915F ($CH_2=CH$); 1930F ($CH_2=C=C$); 1250F, 840F, 760m ($SiMe_3$). 1H RMN (90 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 0.12 (s, 9H, $SiMe_3$); 2.10 (s, 1H, OH); 2.20–2.60 (m, 2H, CH_2); 4.05–4.30 (m, 1H, $CHOH$); 4.48 (d, 2H, $CH_2=C=$, J 2.5 Hz); 4.85–6.05 (m, 3H, $CH=CH_2$). ^{13}C RMN (22.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): -1.02 (CH_3Si); 42.03 (CH_2); 69.60 (CHO); 71.57 ($CH_2=C=$); 99.85 ($=C-Si$); 117.76 ($CH_2=$); 134.61 ($CH=$); 207.47 ($=C=$).

$CH_2=C=C(SiMe_3)-CHOH-CH(CH_3)-CH=CH_2$ (deux diastéréoisomères 50/50). Eb. 41–42°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3450 large (OH); 3080m, 1635m, 995F, 910F ($CH_2=CH$); 1930F ($CH_2=C=C$); 1250F, 845F, 755m ($SiMe_3$). 1H RMN (90 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 0.13 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.00 et 1.02 (2d, 3H, CH_3 , J 6.9 Hz); 2.10–2.60 (m, 2H, $CHCH_3$, OH); 3.85–4.10 (m, 1H, $CHOH$); 4.40 (d, 2H, $CH_2=C=C$, J 2.2 Hz); 4.80–6.10 (m, 3H, $CH_2=CH$). ^{13}C RMN (22.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): -0.99 et -0.81 (CH_3Si); 12.97 et 16.88 (CH_3); 43.25 et 43.79 ($CH-CH_3$); 71.21 et 71.93 ($CH_2=C=C$); 73.33 et 74.34 ($CHOH$); 98.78 et 99.35 ($=C-Si$); 114.47 et 116.44 ($CH_2=CH$); 139.65 et 141.65 ($CH_2=CH$); 207.65 et 208.30 ($=C=$).

$CH_2=C=C(SiMe_3)-CHOH-CH_2-C_6H_5$. Produit obtenu par évaporation-piégeage en mélange avec une petite quantité de bibenzyle et purifié en CPG préparative. IR (cm^{-1}): 3550m et 3450 large (OH); 1930F ($CH_2=C=C$); 1250F, 840F, 760m ($SiMe_3$); 1605m, 1495F, 750F, 700F (C_6H_5). 1H RMN (60 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 0.15 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.75 (s, 1H, OH); 2.40–3.15 (m, 2H, CH_2); 4.10–4.50 (m, 3H, CH , $CH_2=$); 7.15 (s, 5H, C_6H_5).

$CH_2=C=C(SiMe_3)-CHOH-CH_2C\equiv CH$. Eb. 45–46°C/0.1 Torr. IR (cm^{-1}): 3430 large (OH); 3105F, 2120f, 625F ($HC\equiv C$); 1930F ($CH_2=C=C$); 1250F, 840F, 760m ($SiMe_3$). 1H RMN (90 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 0.13 (s, 9H, $SiMe_3$); 2.01 (t, 1H, $\equiv CH$, J 2.6 Hz); 2.30 (s, 1H, OH); 2.35–2.55 (m, 2H, $CH_2C\equiv$); 4.15–4.45 (m, 1H, $CHOH$); 4.52 (d, 2H, $CH_2=C=$, J 2.5 Hz). ^{13}C RMN (22.5 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): -1.05 (CH_3Si); 27.80 ($CH_2C\equiv$); 68.56 (CHO); 70.74 ($CH_2=$); 72.11 ($\equiv CH$); 80.91 ($C\equiv$); 99.0 ($=C-Si$); 207.65 ($=C=$).

$CH_2=C=C(SiMe_3)-CHOH-CH(CH_3)-C\equiv CH$ (deux diastéréoisomères 90/10). Eb. 43–44°C/0.05 Torr. IR (cm^{-1}): 3550m et 3450 large (OH); 3110F, 2120f,

625F (HC≡C); 1930F (CH₂=C=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN (90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.14 (s, 9H, SiMe₃); 1.21 (d, 3H, CH₃, *J* 7 Hz); 2.10 (d, 1H, HC≡C, *J* 2.4 Hz); 2.18 (s, 1H, OH); 2.60–2.80 (m, 1H, CH–CH₃); 3.85–4.05 (m, 1H, CHOH); 4.54 (d, 2H, CH₂=C=C, *J* 2.6 Hz). ¹³C RMN (22.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): –0.96 (CH₃Si); 18.05 (CH₃); 33.62 (CHCH₃); 71.15 (CH₂=C); 71.95 (HC≡C); 73.2 (CHOH); 85.11 (C≡CH); 98.39 (=C–Si); 208.15 (=C=).

Me₃SiC≡C–CH₂–CHOH–C(CH₃)=C=CH₂ + CH₂=C=C(SiMe₃)–CHOH–CH₂C≡CCH₃ (80/20). Eb. (mélange) 48–52°C/0.5 Torr. Les deux produits sont séparés par CPG préparative. Me₃SiC≡C–CH₂–CHOH–C(CH₃)=C=CH₂: IR (cm⁻¹): 3370 large (OH); 2180F (C≡CSiMe₃); 1960m (CH₂=C=C); 1250F, 850F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN (60 MHz, CCl₄, δ ppm): 0.14 (s, 9H, SiMe₃); 1.70 (t, 3H, CH₃, *J* 2.5 Hz); 2.40 (d, 2H, CH₂C≡C, *J* 6 Hz); 2.50 (s, 1H, OH); 3.85–4.20 (m, 1H, CHOH); 4.50–4.80 (m, 2H, CH₂=). CH₂=C=C(SiMe₃)–CHOH–CH₂C≡CCH₃: IR (cm⁻¹): 3440 large (OH); 2220tf (C=C); 1930F (CH₂=C=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN (60 MHz, CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.73 (t, 3H, CH₃, *J* 2.5 Hz); 1.95 (s, 1H, OH); 2.10–2.45 (m, 2H, CH₂C≡C); 3.95–4.30 (m, 1H, CHOH); 4.40 (d, 2H, CH₂=, *J* 2.5 Hz).

CH₂=C=C(SiMe₃)–CHOH–CH=CHCH₃ (Z + E). Eb. 40–42°C/0.1 Torr (produit signalé par [9]). IR (cm⁻¹): 3400 large (OH); 3030m, 1660m (CH=CH); 965m (CH=CH *E*); 695m (CH=CH *Z*); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN (90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.13 (s, 9H, SiMe₃); 1.70 (d, 3H, CH₃, *J* 6 Hz); 1.86 (s, 1H, OH); 4.55 (d, 2H, CH₂=, *J* 2.5 Hz); 4.90–5.10 (m, 1H, CHOH); 5.30–5.85 (m, 2H, CH=CH *Z* et *E*). ¹³C RMN (22.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): –0.90 et –0.03 (CH₃Si); 13.30 (CH₃ *Z*); 17.45 (CH₃ *E*); 65.99 et 71.48 (CHOH); 72.14 et 72.32 (CH₂=); 100.48 (=C–Si); 126.05, 127.00, 132.70, 133.39 (CH=CH *Z* et *E*); 207.38 (=C=).

CH₂=C=C(SiMe₃)–CHOH–CH₂–COOCH₂CH₃. Eb. 61–62°C/0.05 Torr. IR (cm⁻¹): 3500 large (OH); 1930F (CH₂=C=C); 1720F (C=O); 1030F (C–O–C); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN (90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.14 (s, 9H, SiMe₃); 1.24 (t, 3H, CH₃, *J* 7.2 Hz); 2.62 (d, 2H, CH₂, *J* 5 Hz); 3.00 (s, 1H, OH); 4.14 (q, 2H, CH₂O, *J* 7.2 Hz); 4.45–4.70 (m, 3H, CH, CH₂=). ¹³C RMN (22.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): –1.02 (CH₃Si); 14.08 (CH₃); 41.44 (CH₂); 60.50 (CH₂O); 67.00 (CHOH); 71.57 (CH₂=); 99.08 (=C–Si); 172.53 (C=O); 207.53 (=C=).

CH₂=C=C(SiMe₃)–CHOH–CH₂–CON(CH₂CH₃)₂. Eb. 87–88°C/0.05 Torr. IR (cm⁻¹): 3400 large (OH); 1935F (CH₂=C=C); 1625F (N–C=O); 1250F, 845F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN (90 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.09 (s, 9H, SiMe₃); 1.04 et 1.10 (2t, 6H, CH₃, *J* 7.1 Hz); 2.52 (d, 2H, CH₂CO, *J* 5.7 Hz); 3.22 et 3.30 (2q, 4H, CH₂N, *J* 7.1 Hz); 4.39 (d, 2H, CH₂=C=, *J* 2.5 Hz); 4.40–4.70 (m, 2H, CHOH). ¹³C RMN (22.5 MHz, CDCl₃, δ ppm): –1.05 (CH₃Si); 12.77 et 13.87 (CH₃); 38.57 (CH₂CO); 39.92 et 41.77 (CH₂N); 67.24 (CHOH); 70.65 (CH₂=); 94.14 (=C–Si); 171.64 (C=O); 207.26 (=C=).

Oxydation des alcools α-alléniques 4 en cétones

Mode opératoire selon [27]. A une solution de 0.015 mol de chlorure d'oxalyle (1.4 ml) dans 35 ml de CH₂Cl₂, on ajoute, à –78°C, 0.03 mol de DMSO (2.2 ml) dilué dans 10 ml de CH₂Cl₂. Après 5 min, on ajoute, à –78°C, 0.010 mol d'alcool α-allénique en solution dans 20 ml de CH₂Cl₂. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 min à cette température, puis on ajoute 0.06 mol de triéthylamine (8 ml). On laisse ensuite revenir à température ambiante en 1 h environ. Le milieu

réactionnel est dilué avec de l'éther et lavé avec 2×25 ml de solution de HCl 1 M. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation des solvants, les cétones sont isolées par évaporation-piégeage sous pression réduite.

Remarque. Le dichlorométhane et le diméthylsulfoxyde doivent être fraîchement distillés et conservés sur tamis moléculaire avant utilisation.

Cétones obtenues

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. IR (cm^{-1}): 1935F, 1920F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1675F ($\text{C}=\text{O}$); 3080f, 1640m, 995m, 915m ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1250F, 845F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN (60 MHz, CCl_4 , δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe_3); 2.25–2.45 (m, 2H, CH_2); 4.80 (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 4.90–6.05 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. IR (cm^{-1}): 1935F, 1920F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1670F ($\text{C}=\text{O}$); 3080f, 1630m, 990m, 915m ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1250F, 850F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN (90 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 1.09 (d, 3H, CH_3 , J 6.9 Hz); 3.86 (q, 1H, CH , J 6.9 Hz); 4.76 (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 4.85–6.00 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). ^{13}C RMN (22.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): -1.56 (CH_3Si); 16.55 (CH_3); 47.11 (CHCH_3); 72.23 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 101.61 ($=\text{C}-\text{Si}$); 115.64 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 138.22 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 203.29 ($\text{C}=\text{O}$); 217.67 ($=\text{C}=\text{C}$).

Cas particulier des réactions avec les magnésiens saturés ou phényliques

Le mélange brut, obtenu par action dans les conditions habituelles vues précédemment de deux équivalents de magnésien RMgBr sur un équivalent d'aldéhyde $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHO}$, est traité par un excès de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ /éther (addition à 0°C , agitation 15 h à température ambiante et traitements usuels).

Alcools α -alléniques et α -éthyléniques obtenus

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Produit isolé par CPG préparative. IR (cm^{-1}): 3420 large (OH); 1935F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 845F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN (90 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.14 (s, 9H, SiMe_3); 0.93 (t, 3H, CH_3 , J 7.2 Hz); 1.25–1.80 (m, 2H, CH_2); 1.85 (s, 1H, OH); 3.95–4.20 (m, 1H, CHOH); 4.51 (d, 2H, CH_2 , J 2 Hz). ^{13}C RMN (22.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): -0.90 (CH_3Si); 9.81 (CH_3); 30.67 (CH_2); 71.69 (CH_2); 71.93 (CHOH); 100.45 ($=\text{C}-\text{Si}$); 207.38 ($=\text{C}=\text{C}$).

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Produit isolé par CPG préparative. IR (cm^{-1}): 3400 large (OH); 1600m ($\text{C}=\text{C}-\text{Si}$); 1250F, 840F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN (90 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.19 (s, 9H, SiMe_3); 0.87 et 0.99 (2t, 6H, CH_3 , J 7.3 Hz); 1.30–1.70 (m, 3H, CH_2CH , OH); 1.70 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2.00–2.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 4.50 (t, 1H, CHOH , J 7.2 Hz). ^{13}C RMN (22.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 2.71 (CH_3Si); 10.65 (CH_3-CH_2); 13.24 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 18.76 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 29.80 et 32.25 (CH_2); 75.69 (CHOH); 136.64 ($\text{C}=\text{C}$); 149.77 ($=\text{C}-\text{Si}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Produit identifié dans le mélange par IR (cm^{-1}): 1930m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Produit purifié par CPG préparative. Eb. $57-58^\circ\text{C}/0.05$ Torr. IR (cm^{-1}): 3400 large (OH); 1595m ($\text{C}=\text{C}-\text{Si}$); 1250F, 840F, 765m (SiMe_3). ^1H RMN (90 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe_3); 0.70–1.10 (m, 9H, CH_3); 1.25–1.85 (m, 3H, CH_2 , OH); 1.61 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2.82 (sept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, J 6.8 Hz); 4.53 (t, 1H, CHOH , J 7.1 Hz). ^{13}C RMN (22.5 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 2.74 (CH_3Si); 10.62 (CH_3CH_2); 12.97 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$);

20.34 et 21.00 (CH₃CH); 29.77 (CH₂); 35.53 (CHCH₃); 75.24 (CHOH); 135.89 (C=); 153.35 (=C-Si).

CH₂=C=C(SiMe₃)-CHOH-C₆H₅. IR (cm⁻¹): 3400 large (OH); 1930F (CH₂=C=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃); 1600m, 1495m, 760m, 700F (C₆H₅). ¹H RMN (60 MHz, CCl₄, δ ppm): 0.05 (s, 9H, SiMe₃); 3.55 (s, 1H, OH); 4.45 (d, 2H, CH₂=, J 2 Hz); 5.05–5.25 (m, 1H, CHOH); 7.20 (s, 5H, C₆H₅). Produit signalé par [5,9] et que nous avons aussi préparé (Rdt = 88%) en mélange 35/65 avec son isomère acétylénique par action du magnésien Me₃SiC≡C-CH₂MgBr sur l'aldéhyde benzoïque (Eb. mélange 101–104°C/0.2 Torr).

C₆H₅(CH₃)C=C(SiMe₃)CHOH-CH₂CH₃. IR (cm⁻¹): 3400 large (OH); 1605m (C=C-SiMe₃); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃); 1600m, 1495m, 760m, 700F (C₆H₅). ¹H RMN (60 MHz, CCl₄, δ ppm): 0.20 (s, 9H, SiMe₃); 0.85–1.20 (m, 3H, CH₃); 1.20–1.80 (m, 2H, CH₂); 1.95 (s, 3H, CH₃C=); 3.55 (s, 1H, OH); 4.40–4.75 (m, 1H, CHOH); 6.90–7.50 (m, 5H, C₆H₅).

Bibliographie

- 1 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 299.
- 2 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 127.
- 3 Y. Yamakado, M. Ishiguro, N. Ikeda et H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5568.
- 4 E.J. Corey et C. Rucker, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 719.
- 5 R.G. Daniels et L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1579.
- 6 G. Zweifel et G. Hahn, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4565.
- 7 K. Eiter, F. Lieb, H. Disselkötter et H. Oediger, *Justus Liebig Ann.*, (1978) 658.
- 8 J.F. Chollet, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 1.
- 9 K.K. Wang, S.S. Nikam et C.D. Ho, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 5377.
- 10 J. Nokami, T. Tamaoka, T. Koguchi et R. Okawara, *Chem. Lett.*, (1984) 1939.
- 11 F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83 et références citées.
- 12 M. Santelli, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 261 (1965) 3150.
- 13 J.H. Babler, N.C. Malek et M.J. Coghlan, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 1821.
- 14 M. Huché, *Tetrahedron*, 36 (1980) 336.
- 15 M. Bertrand, G. Gil et J. Viala, *Tetrahedron Lett.*, 20 (1979) 1595.
- 16 M. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954, (a) p. 196; (b) pp. 240–309; (c) p. 5 et références citées.
- 17 J.L. Moreau, *Organometallic derivatives of allenes and ketenes*, dans S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Ketenes, allenes and related compounds*, J. Wiley, New York, 1980, Part. I, pp. 363–414 et références citées.
- 18 F. Gérard et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1924.
- 19 M. Bertrand et J. Le Gras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 2136.
- 20 M. Gaudemar, *Ann. Chim. Fr.*, 1 (1956) 161; M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974; M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1475.
- 21 Ch. Prévost, Ph. Miginiac et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2485.
- 22 L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 23 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 728.
- 24 J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3244.
- 25 J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2418.
- 26 A.J. Mancuso, S.L. Huang et D. Swern, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2480.
- 27 J.A. Marshall et X.J. Wang, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 960.
- 28 Y. Pasternak et J.C. Traynard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 356.
- 29 R. Mantione, M.L. Martin, G.J. Martin et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 2912.
- 30 E.M. Kosower et T.S. Sorensen, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 687.
- 31 M.S. Newman et C.D. Beard, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2412.
- 32 P.D. Landor, S.R. Landor et O. Odyek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1977) 93.
- 33 J.C. Clinet et G. Linstrumelle, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 373.
- 34 M. Franck-Neumann et F. Brion, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 688.
- 35 C. Augé, S. David et A. Lubineau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 568.