

Etude de la réactivité de l'allyltriméthylsilane avec les cétones α -cyclopropaniques en présence de tétrachlorure de titane

Honoré Monti *, Mohammad Afshari, Gilbert Léandri

Laboratoire de Réactivité Organique Sélective associé au CNRS 1409, Faculté des Sciences de St. Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20, France

Reçu le 25 mars 1994

Abstract

The reaction of diversely substituted α -cyclopropylketones with allyltrimethylsilane in the presence of titanium tetrachloride has been studied. The products formation is explained by the intervention of a cyclopropylcarbiny transient cation formed after a first 1,2-addition on the carbonyl. With regard to the structure of the starting compounds, this intermediate reacts with a second molecule of allylsilane, either by a bimolecular addition on the carbocycle, or by the direct attack on the carbon bearing the formal positive charge yielding diallyl and functionalised cyclohexane derivatives. A general mechanism is proposed.

Résumé

Des cétones α -cyclopropaniques diversement substituées ont été opposées à l'allyltriméthylsilane en présence de tétrachlorure de titane. On rend compte des produits obtenus par l'intervention d'un intermédiaire cationique cyclopropylcarbiny formé après une première addition 1,2 sur le carbonyle. Suivant la structure du composé de départ, cet intermédiaire réagit avec une deuxième molécule d'allyltriméthylsilane soit par addition bimoléculaire sur le carbocycle, soit par attaque directe sur le carbone porteur de la charge positive formelle conduisant ainsi à des dérivés diallyliques et cyclohexaniques fonctionnalisés. Un mécanisme général est proposé.

Keywords: Silicon; Titanium; Allyltrimethylsilane; Lewis acids; Reaction mechanism

1. Introduction

Les intermédiaires réactifs instables sont d'une importance majeure en synthèse organique, mais leur utilisation exige beaucoup de précautions expérimentales. Cependant, on peut obtenir ces espèces réactives par des transformations chimiques de composés stables qui fonctionnent alors comme équivalents synthétiques. Les allyltriméthylsilanes, utilisés fréquemment pour la formation sélective de la liaison carbone-carbone, sont particulièrement adaptés [1].

En effet, leur bonne stabilité et leur facilité d'emploi rendent ces composés exceptionnels parmi les réactifs organométalliques. Aussi, depuis les premiers travaux consacrés à leur préparation et leur réactivité

[2], nombreuses sont les revues qui décrivent leur utilisation comme réactifs et intermédiaires en synthèse organique [3].

Les allyltriméthylsilanes sont des nucléophiles doux qui réagissent avec les réactifs électrophiles par attaque régiosélective sur le carbone en γ [1]. Ils s'additionnent en 1,2 sur les dérivés carbonyles saturés pour conduire aux alcools correspondants [2d] et en 1,4 sur les cétones α - β -éthyléniques [4]. De même, ils réagissent avec les cyclopropanes électrophiles, qui sont sensibles à l'attaque des réactifs nucléophiles par ouverture du cycle à trois chaînons. Ainsi, la réaction de l'allyltriméthylsilane avec un gem-diester cyclopropanique a été récemment décrite [5]. Le même type de réaction a été appliqué au *trans*-chrysanthémaldéhyde et à la méthylcétone correspondante [6]. Dans ces réactions les acides de Lewis sont les catalyseurs de choix [2d,7].

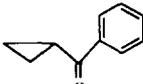
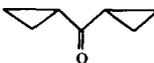
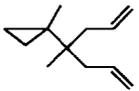
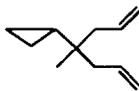
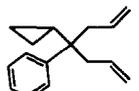
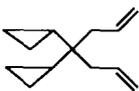
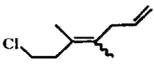
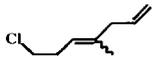
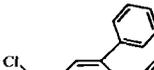
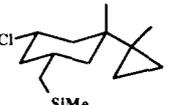
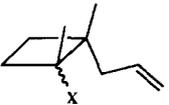
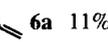
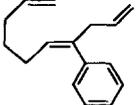
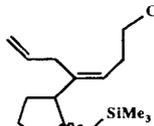
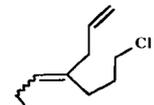
* Corresponding author.

Dans une publication préliminaire nous avons rapporté nos premiers résultats concernant la réactivité originale de l'allyltriméthylsilane avec deux acétalcyclopropanes [8]. Dans ce travail nous décrivons d'une

manière exhaustive le comportement électrophile d'une série de cétones α -cyclopropaniques diversement substituées vis à vis de l'allyltriméthylsilane en présence de tétrachlorure de titane.

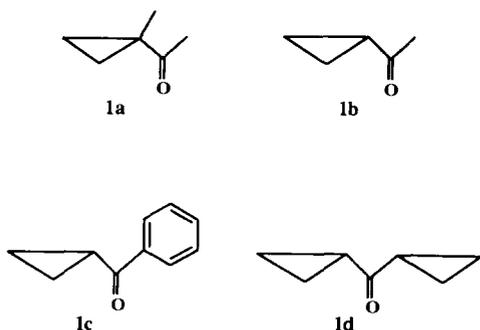
Tableau 1

Structures et proportions relatives des produits obtenus par réaction entre l'allyltriméthylsilane et les cétones cyclopropaniques **1a–1d** en présence de chlorure de Ti(IV)

			
1a	1b	1c	1d
			
2a 36%	2b 39%	2c 31%	2d 43%
			–
E/Z ou Z/E: 60/40 3a 8%	E/Z: 75/25 3b 14%	E 3c 9%	–
		–	
4a 35%	4b 47%	–	4d 34%
	–	–	–
X = Cl 5a 10%	–	–	–
X =  6a 11%	–	–	–
–	–		–
–	–	8c Z 43% E 17%	–
–	–	–	
–	–	–	9d 13%
–	–	–	
–	–	–	10d (Z/E) 10%

2. Résultats et discussion

Nous avons opposé à l'allyltriméthylsilane les cétones α -cyclopropaniques **1a–1d** commercialement accessibles (Aldrich).



La réactivité de celles-ci a été étudiée de la manière suivante.

La cétone est mise en solution dans le chlorure de méthylène, le mélange est refroidi vers -15°C et l'acide de Lewis (TiCl_4 ; 1,1 équivalents) est ajouté. Après 30 min à cette température, l'allylsilane (2,4 équivalents –voir discussion–) est additionné. Le temps de réaction est ensuite fonction de la réactivité de la cétone de départ (voir partie expérimentale). Dans tous les cas, l'avancement de celle-ci est suivi par chromatographie en couche mince. Une fois la réaction terminée et les produits recueillis, la composition de chaque mélange est analysée par chromatographie analytique en phase vapeur. Une première séparation est alors effectuée sur colonne de silice et une nouvelle chromatographie analytique en phase vapeur donne la pureté relative des différentes fractions. En fonction de cette pureté, chacun des constituants est alors isolé par chromatographie en phase vapeur préparative afin d'être identifié.

La formation de composés inattendus et pour lesquels nous n'avions pas d'idées précises sur la structure nous a fait mettre en oeuvre un travail d'analyse conséquent afin d'identification.

Les produits obtenus lors de nos différentes expériences sont rassemblés dans le Tableau 1. L'examen de ce tableau nous amène à formuler les remarques suivantes:

(a) Aucun des produits susceptibles de se former dans les conditions de Hosomi et Sakurai, à savoir, les

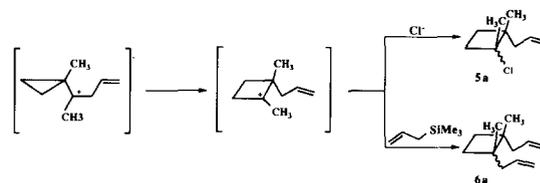


Schéma 2.

alcools tertiaires provenant d'une addition du groupement allyle sur le carbonyle [2d], ou les cétones ε,ϕ -éthyléniques [4] résultant d'une attaque en 1,5 sur le microcycle activé, ne sont observés (Schéma 1).

(b) Dans tous les cas, il y a addition d'un groupement allyle sur le carbonyle, et de plus la cétone cyclopropanique n'est entièrement consommée, que si l'on met en oeuvre plus de deux équivalents d'allylsilane.

(c) D'autre part, dans le cas de la cétone cyclopropanique **1a**, la présence des dérivés cyclobutaniques **5a** et **6a** parmi les produits de la réaction suggère l'intervention d'un intermédiaire réactionnel de type carbocationique. En effet, le réarrangement d'une structure cyclopropanique en structure cyclobutanique est un fait bien connu de la réactivité de dérivés cyclopropaniques évoluant par l'intermédiaire d'un cation cyclopropylcarbinyle [9].

2.1. Formation des composés **5a** et **6a** (Schéma 2)

L'interaction de conjugaison d'un groupement cyclopropyle en conformation bissectée, avec un centre insaturé situé en α , stabilise ce dernier, et peut de ce fait, faciliter sa formation éventuelle [10]. Par suite, le carbocation ainsi formé, peut subir des réarrangements qui peuvent conduire à une ouverture du microcycle (transposition cyclopropylcarbinyle-homoallyle) ou à son expansion (transposition cyclopropylcarbinyle-cyclobutyle). Les produits de la réaction résultent alors du piégeage de ces entités par un nucléophile présent dans le milieu réactionnel.

Dans notre cas, les produits **5a** et **6a** peuvent donc avoir pour origine une espèce cationique cyclopropylcarbinyle primitivement formée qui, après une expansion $\text{C3} \rightarrow \text{C4}$ du cycle est piégée par un ion chlorure présent dans le milieu (**5a**) ou par une seconde molécule d'allylsilane (**6a**). Ces produits ne sont mis en évidence que dans le cas de **1a**, ce cas étant le seul qui

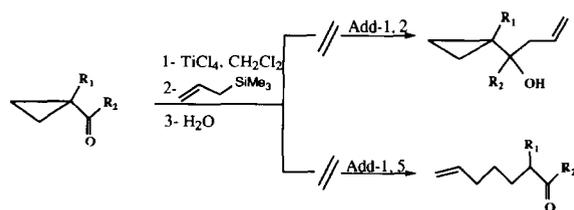


Schéma 1.

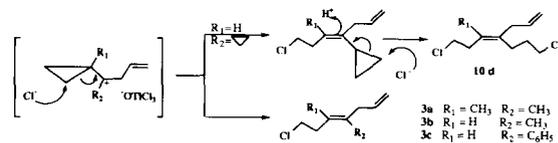


Schéma 3.

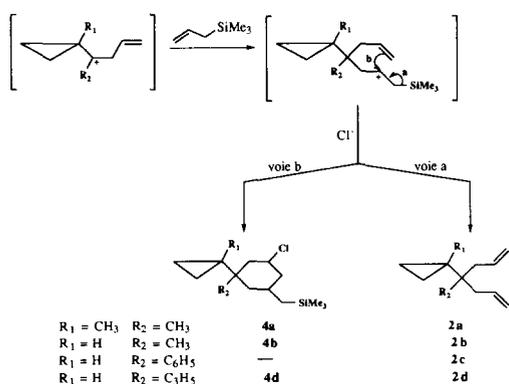


Schéma 4.

conduise à un carbocation cyclobutanique tertiaire (Schéma 2).

2.2. Formation des composés 3a–3c et 10d (Schéma 3)

Nous pouvons constater que les produits de réaction bimoléculaire 3a–3c et 10d provenant d'une attaque de Cl^- formé sur le cyclopropane est très faible (environ 10%) quelle que soit la nature de R_1 ou de R_2 . Cette réaction est prépondérante dans la synthèse des bromures homoallyliques de Julia et al., qui opère en présence d'un meilleur nucléophile et dans un milieu très ionisant [11].

Ceci montre que dans les conditions de la réaction, l'attaque d'une deuxième molécule d'allylsilane, qui se révèle meilleur nucléophile que le chlore, est nettement plus rapide.

D'autre part, dans nos conditions, et contrairement aux résultats obtenus lors de la solvolysse de bicyclopropylcarbinols tertiaires, la structure du second microcycle n'est pas conservée [12].

2.3. Formation des produits 2a–2d, 4a, 4b et 4d (Schéma 4)

Dans tous les cas il y a attaque d'une deuxième molécule d'allylsilane sur le carbocation cyclopropylcarbinyle.

Rappelons ici que la réaction des allylsilanes avec les électrophiles est expliquée par l'effet β du groupe silyl. Le carbocation β -silylé intermédiaire est stabilisé par hyperconjugaison σ - π entre l'orbitale $\sigma(\text{Si}-\text{C})$ et l'orbitale p - π vacante (stabilisation verticale) ou par formation d'un ion siliranium (stabilisation non verticale) [13].

2.3.1. Formation des produits 2a–2d (voie a)

L'évolution normale du cation β -silylé est la formation d'une double liaison par attaque du silicium par un ion halogénure [14].

C'est l'écoulement de la réaction suivant cette voie (voie a) qui conduit aux produits 2a–2d normalement attendus.

2.3.2. Formation des composés 4a, 4b, 4d (voie b)

Cependant le cation β -silylé peut évoluer d'une manière complètement originale.

Dans les systèmes conformationnellement mobiles, la présence ou l'absence de participation lointaine dépend étroitement des facteurs géométriques [15].

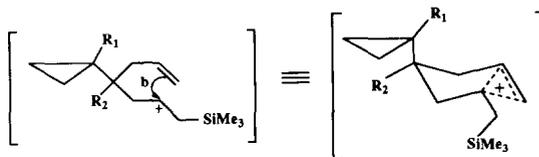
Les symétries relatives de l'orbitale p d'un ion carbonium et des orbitales d'une double liaison lointaine peuvent être affectées par la symétrie des liaisons σ intervenant. Un important aspect de ceci est que dans les molécules dans lesquelles un nombre impair de liaisons sépare le centre carbocationique de la double liaison, le recouvrement des orbitales p concernées est déstabilisé en termes de symétrie [16].

Par exemple, la double liaison des dérivés de cycloheptèn-5-yle (séparation de trois liaisons σ) ne donne lieu à aucune participation [17], la vitesse relative d'acétolyse des brosylates correspondants étant nettement inférieure à celle des brosylates de cycloheptyle.

Par contre, la participation de la double liaison est clairement présente lors de l'acétolyse du tosylate d'éthan-2-pentyle (séparation de deux liaisons σ) qui réagit 87 fois plus vite que le dérivé saturé correspondant et qui donne comme seuls produits des dérivés de 2-norbornyle. Cette réaction est encore accélérée par la présence d'un groupement méthyle sur la double liaison montrant ainsi une évidente assistance anchimérique [18].

D'un point de vue synthétique, nous pouvons également rappeler la participation d'un centre oléfinique convenablement placé mis en évidence par Stork *et al.* [19], Grieco et Finkelhon [20] ou Corey et Balanson [21].

Dans notre cas aussi le cation β -silylé est convenablement placé pour interagir avec la double liaison créée par addition d'une première molécule d'allylsilane (voie b).



Un nombre pair de liaisons σ sépare les deux sites réactifs, l'état de transition (ou l'intermédiaire) est un cyclohexane qui peut prendre une forme chaise entropiquement favorisée et la cyclisation est une "6-endo-trig" selon les règles proposées par Baldwin [22].

— Lorsque $R_2 =$ cyclopropane ou CH_3 , rien ne perturbe cette géométrie puisque l'intervention d'un cyclopropane à cette distance est négligeable [15] et les composés 4a, 4b et 4d sont formés.

De plus, lorsque $R_1 = \text{CH}_3$, le composé **4a** est unique, le groupement 1-méthylcyclopropyl, plus encombrant, se trouvant en position équatoriale. Lorsque $R_1 = \text{H}$, le composé **4b** est un mélange de diastéréoisomères dont nous avons établi les structures [23].

Par contre lorsque $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ nous n'avons pas mis en évidence de composé cyclohexanique.

Ceci peut être expliqué par le fait que le cycle benzénique peut interagir avec le carbocation et empêcher la formation de l'état de transition (ou de l'intermédiaire) correspondant [24].

2.4. Formation des composés **8c** et **9d** (Schéma 5)

Lorsque le groupement $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ou cyclopropyl ($R_1 = \text{H}$), l'addition directe précédente d'une deuxième molécule d'allylsilane sur le cation cyclopropylcarbinyle est en compétition avec une réaction bimoléculaire entre cette deuxième molécule d'allylsilane et le cyclopropane.

Dans ce cas, la charge positive est stabilisée par deux cyclopropanes ou un cyclopropane et un phényle. La délocalisation plus grande de cette dernière rend cet intermédiaire plus apte à l'attaque bimoléculaire d'un nucléophile mou comme la double liaison de l'allylsilane.

Les deux structures **a** et **b** (voir schéma 5), qui sont également envisageables, existent sous la forme d'un équilibre nettement en faveur de la structure **b** car dans cette dernière, le centre cationique est tertiaire et il est stabilisé par un groupement cyclopropyle ou benzénique: on peut envisager que l'écoulement de la réaction se fait par cette structure.

(a) Dans le cas où $R_2 = \text{cyclopropane}$, l'ion Cl^- attaque le microcycle pour donner le dérivé **9d**.

(b) Dans le cas où $R_2 = \text{phényle}$, l'attaque de l'ion Cl^- ne peut se faire que sur l'atome de silicium pour donner les composés **8c** (E + Z).

Notons toutefois que dans le cas où $R_2 = \text{phényle}$ la formation des composés **8c** (E + Z) peut aussi avoir pour origine la structure la moins probable **a**.

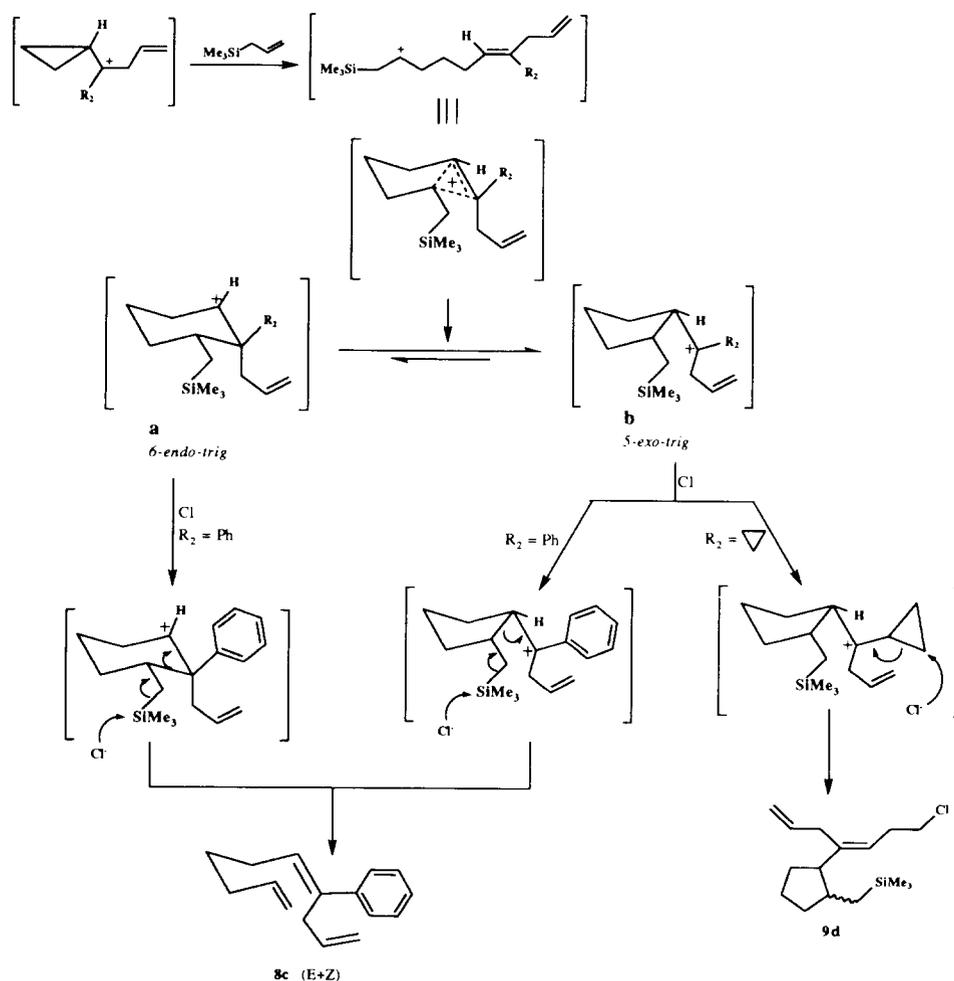


Schéma 5.

mètre VARIAN XL 200 et BRUKER AC 200. Les glissements chimiques sont donnés en δ (ppm) en prenant le chloroforme (δ 7,27) comme référence interne.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 298. Les fréquences sont données en cm^{-1} .

La silice MERCK 0,063–200 a été utilisée pour les chromatographies d'éluion et les plaques de silice MERCK 60F245 pour les chromatographies de développement.

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été réalisées sur une chromatographe INTERMAT IGC 121 FL équipé de colonnes remplies et sur un CARLO ERBA GC 6000 équipé de colonnes capillaires. Les séparations préparatives ont été réalisées sur un appareil VARIAN Aérogaph 920. Phase utilisée dans tous les cas: Carbowax 20M.

Les analyses centésimales sont en concordance avec les formules proposées.

4.2. Réaction de l'allylsilane avec les acylcyclopropanes 1a–1d

4.2.1. Mode Opérateur Général

Dans un ballon tricol de 50 cm^3 équipé d'un système d'agitation magnétique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre pour basses températures et d'une réserve d'argon, on introduit 10 mmol de cétone cyclopropanique dans 10 cm^3 de dichlorométhane (séché sur CaCl_2 , distillé et conservé sur tamis moléculaires 4 Å). Le mélange réactionnel est refroidi à -15°C et on ajoute goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à brome, 11 mmol de TiCl_4 (Aldrich, solution 1 M dans le dichlorométhane). On maintient le mélange réactionnel sous agitation à cette température pendant 30 min puis, toujours à l'aide de l'ampoule à brome, on rajoute goutte à goutte 24 mmol d'allyltriméthylsilane et on laisse remonter lentement à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par C.C.M. La réaction terminée, on verse le mélange réactionnel sur 50 cm^3 d'eau glacée bicarbonatée et la phase aqueuse est extraite à l'éther ($3 \times 20 \text{ cm}^3$). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau ($2 \times 50 \text{ cm}^3$) et séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et élimination du solvant, les produits de la réaction sont entraînés par un premier passage sur un creuset filtrant contenant de la silice (éluant éther/pentane: 10/90). Le solvant est évaporé, le mélange est recueilli, pesé pour déterminer la masse globale des produits obtenus, et une analyse en C.P.G. analytique (colonne Carbowax 20 M) donne les proportions relatives des différents constituants. Ces derniers sont alors séparés, par une première chromatographie sur colonne de silice (éluant éther/pentane: 3/97) puis, lorsque cela est nécessaire, parfaitement purifiés par C.P.G.

préparative pour être caractérisés (colonne Carbowax 20M).

4.2.2. Conditions Particulières à chaque cétone de départ

Cétones (10 mmol)	Durée de réaction	Masses de produits obtenues (g)
1a	2 h	1,42
1b	2 h	1,47
1c	4 h	1,64
1d	18 h	2,12

4.3. Identification des produits

4.3.1. 4-méthyl-4-(1-méthylcyclopropyl)-hept-1,6-diène, 2a

IR (Film): 3100, 1640, 993, 910.

^1H RMN: 5,89 (m, $\text{CH}=\text{}$, 2H); 5,00 et 4,98 (AB, $\text{CH}_2=\text{}$, 4H, $J_{\text{trans}} = 14,5 \text{ Hz}$; $J_{\text{cis}} = 11,5 \text{ Hz}$; $J_{\text{gem}} = 3,0 \text{ Hz}$); 2,09 et 2,00 (AB, CH_2 allyl., 4H, $J = -13,8 \text{ Hz}$; 7,4 Hz; 1,3 Hz); 1,03 (s, CH_3 cycle, 3H); 0,63 (s, CH_3 , 3H); 0,50–0,42 (m, CH_2 cycle, 2H); 0,08–0,00 (m, CH_2 cycle, 2H).

^{13}C RMN: 136,02 (CH); 116,34 (CH_2); 43,10 (CH_2); 37,33 (C); 21,84 (CH_3); 20,21 (C); 19,87 (CH_3); 9,50 (CH_2).

4.3.2. 4-méthyl-4-cyclopropyl-hept-1,6-diène, 2b

IR (Film): 3090, 1643, 993, 911.

^1H RMN: 5,97 (m, $\text{CH}=\text{}$, 2H); 5,09 et 5,10 (AB, $\text{CH}_2=\text{}$, 4H, $J_{\text{trans}} = 15,9 \text{ Hz}$; $J_{\text{cis}} = 9,9 \text{ Hz}$; $J_{\text{gem}} = 2,0 \text{ Hz}$); 2,10 et 2,07 (AB, CH_2 allyl., 4H, $J = -17,0 \text{ Hz}$; 7,0 Hz; 1,4 Hz); 0,90–0,70 (m, CH cycle, 1H); 0,63 (s, CH_3 , 3H); 0,45–0,20 (m, CH_2 cycle, 4H).

^{13}C RMN: 135,80 (CH); 116,75 (CH_2); 45,39 (CH_2); 35,17 (C); 20,16 (CH_3); 20,06 (CH); 0,29 (CH_2).

4.3.3. 4-cyclopropyl-4-phényl-hept-1,6-diène, 2c

IR (Film): 3083, 3018, 1642, 1601, 1496, 1447, 994, 913, 759, 699.

^1H RMN: 7,53–7,26 (m, CH arom., 5H); 5,77 (m, $\text{CH}=\text{}$, 2H); 5,13 et 5,06 (AB, $\text{CH}_2=\text{}$, 4H, $J_{\text{trans}} = 16,5 \text{ Hz}$; $J_{\text{cis}} = 10,4 \text{ Hz}$; $J_{\text{gem}} = 1,1 \text{ Hz}$); 2,55 et 2,44 (AB, CH_2 allyl., 4H, $J = -14,3 \text{ Hz}$; 7,1 Hz; 0,6 Hz); 1,15 (tt, CH cycle, 1H, $J = 7,5 \text{ Hz}$; 6,8 Hz); 0,54–0,36 (m, CH_2 cycle, 4H).

^{13}C RMN: 145,34 (C); 135,37 (CH); 127,78 (CH); 125,87 (CH); 117,13 (CH_2); 42,63 (C); 41,89 (CH_2); 20,93 (CH); 1,47 (CH_2).

4.3.4. 4-4-dicyclopropyl-hept-1,6-diène, 2d

IR (Film): 3090, 1825, 1642, 1440, 1025, 993, 910.

^1H RMN: 6,04 (m, $\text{CH}=\text{}$, 2H); 5,10 et 5,09 (AB, $\text{CH}_2=\text{}$, 4H, $J_{\text{trans}} = 16,1 \text{ Hz}$; $J_{\text{cis}} = 10,0 \text{ Hz}$; $J_{\text{gem}} = 1,9$

Hz); 1,98 et 1,95 (AB, CH₂ allyl., 4H, $J = -18,0$ Hz; 7,2 Hz; 1,5 Hz); 0,68 (tt, CH cycle, 2H, $J = 8,0$ Hz; 6,0 Hz); 0,44–0,27 (m, CH₂ cycle, 8H).

¹³C RMN: 135,79 (CH); 116,68 (CH₂); 41,11 (CH₂); 35,55 (C); 17,27 (CH); -0,21 (CH₂).

4.3.5. 1-chloro-3,4-diméthyl-hept = 3,6-diène, **3a** (E + Z)

La présence de deux diastéréoisomères n'autorise pas une analyse détaillée du spectre du proton qui permet néanmoins de déterminer un rapport E/Z (ou Z/E) de 60/40.

IR (Film): 3100, 1640, 1460, 1295, 993, 910, 773.

¹H RMN: 5,90–5,62 (m, CH=, 1H); 5,07–4,97 (m, CH₂=, 2H); 3,53 (t, CH₂Cl un isomère, 2H, $J = 7,5$ Hz) et 3,49 (t, CH₂Cl autre isomère, 2H, $J = 8,0$ Hz); 2,82–2,76 (m, CH₂ bis allyl., 2H); 2,54 (t, CH₂ allylique d'un isomère, 2H, $J = 7,5$ Hz) et 2,53 (t, CH₂ allylique autre isomère, 2H, $J = 8,0$ Hz); 1,69 (s, CH₃, 6H).

¹³C RMN: 136,33 et 135,58 (CH); 129,67 (C); 125,54 et 125,45 (C); 115,10 et 114,79 (CH₂); 42,90 et 42,80 (CH₂); 39,07 et 38,70 (CH₂); 38,10 et 37,80 (CH₂); 18,54 et 18,50 (CH₃); 18,32 et 18,05 (CH₃).

4.3.6. (E et Z)-1-chloro-4-méthyl-hept-3,6-diène, **3b**

IR (Film): 3090, 1638, 1299, 993, 912, 767.

La présence de deux diastéréoisomères ne permet pas une analyse détaillée du spectre du proton qui permet néanmoins de déterminer le rapport E/Z qui est de 75/25.

¹H RMN: 5,90–5,66 (m, CH=, 1H); 5,21 (t, CH=, 1H un isomère, $J = 7,2$ Hz); 5,20 (t, CH=, 1H autre isomère, $J = 7,2$ Hz); 5,11–5,02 (m, CH₂=, 2H); 3,52 (t, CH₂Cl, 2H, $J = 7,2$ Hz, isomère E) et 3,51 (t, CH₂Cl, 2H, $J = 7,2$ Hz, isomère Z); 2,81–2,74 (m, CH₂ bis allyl., 2H); 2,51 (q, CH₂ allyl., 2H, $J = 7,2$ Hz); 1,73 (d, CH₃, 3H, $J = 1,2$ Hz, isomère Z) et 1,65 (s élargi, CH₃, 3H, isomère E).

La configuration des substituants de la double liaison a été précisée au moyen de la RMN ¹³C. En effet, les atomes de carbone situés en α d'une double liaison et en relation *cis* avec un proton éthylénique résonnent à champ plus faible que lorsqu'ils sont en relation *trans* [25].

Les intensités relatives des signaux montrent que l'isomère E est majoritaire, et une corrélation avec les intensités des méthyles en RMN du proton permet de déterminer les pourcentages de chacun.

¹³C RMN: **3b**-E (75%) 137,10 (C); 136,48 (CH); 120,83 (CH); 115,99 (CH₂); 44,25 (CH₂); 43,90 (CH₂); 31,50 (CH₂); 16,19 (CH₃); **3b**-Z (25%) 136,48 (C); 135,56 (CH); 121,40 (CH); 115,48 (CH₂); 44,33 (CH₂); 36,40 (CH₂); 31,30 (CH₂); 23,38 (CH₃).

4.3.7. (E)-1-chloro-4-phényl-hept-3,6-diène, **3c**

IR (Film): 3069, 3034, 1639, 1599, 1493, 1448, 1298, 989, 915, 747, 696.

¹H RMN: 7,48–7,31 (m, CH arom., 5H); 5,85 (ddt, CH=, 1H, $J_{trans} = 17,2$ Hz; $J_{cis} = 10,1$ Hz; $J = 5,8$ Hz); 5,84 (t, CH=, 1H, $J = 7,2$ Hz); 5,08 (ddt, 1H de CH₂=, $J_{trans} = 17,2$ Hz; $J_{gem} = 1,8$ Hz; $J = 1,7$ Hz); 5,02 (ddt, 1H de CH₂=, $J_{cis} = 10,1$ Hz; $J_{gem} = 1,8$ Hz; $J = 1,7$ Hz); 3,61 (t, CH₂Cl, 2H, $J = 7,2$ Hz); 3,27 (dt, CH₂ bis allyl., 2H, $J = 5,8$ Hz; 1,7 Hz); 2,68 (q, CH₂ allyl., 2H, $J = 7,2$ Hz).

Comme dans le cas des isomères **3b**, la RMN ¹³C permet d'attribuer la configuration E à **3c**.

¹³C RNM: 142,74 (C); 140,23 (C); 135,67 (CH); 128,36 (CH); 127,15 (CH); 126,39 (CH); 125,33 (CH); 115,74 (CH₂); 44,10 (CH₂); 34,79 (CH₂); 32,17 (CH₂).

4.3.8. 5-chloro-1-méthyl-1-(1-méthylcyclopropyl)-3-(méthyl-triméthylsilyl)-cyclohexane **4a** et 5-chloro-1-méthyl-1-cyclopropyl-3-(méthyl-triméthylsilyl)-cyclohexane **4b**

La détermination de la structure et de la stéréochimie de **4a** et de **4b** (qui est en fait un mélange de deux diastéréoisomères) a fait l'objet d'une étude très approfondie publiée par ailleurs [23].

4.3.9. 5-chloro-1,1-dicyclopropyl-3-(méthyl-triméthylsilyl)-cyclohexane **4d**

IR (Film): 3086, 1470, 1253, 848, 690.

Une analyse fine du spectre de RMN ¹H complexe n'a pas été effectuée et la multiplicité des signaux n'est pas donnée.

¹H RMN: 4,20 (1H, $J = 12,1$ Hz; 4,3 Hz); 2,17 (1H, $J = -10,0$ Hz); 1,81 (1H, $J = -14,6$ Hz; 4,3 Hz; 2,0 Hz); 1,8–0,8 (4H); 0,60 (1H, $J = -12,5$ Hz; 12,5 Hz); 0,55–0,45 (2H); 0,42–0,10 (10H); 0,00 (s, 9H).

¹³C RMN: 57,48 (CH); 47,28 (CH₂); 44,47 (CH₂); 42,28 (CH₂); 35,98 (C); 29,64 (CH); 25,17 (CH₂); 17,51 (CH); 16,84 (CH); 0,94 (CH₂); -0,39 (CH₂); -0,57 (CH₂); -0,66 (CH₃).

4.3.10. 1-chloro-1,2-diméthyl-2-(prop-1-ène)-cyclobutane, **5a**

IR (Film): 3090, 1638, 994, 911.

La présence de deux diastéréoisomères ne permet pas une analyse détaillée du spectre du proton.

¹H RMN: 6,00–5,76 (m, CH=, 1H); 5,04–4,90 (m, CH₂=, 2H); 2,15–1,80 (m, CH₂ allyl., 2H); 1,80–1,25 (m, CH₂ cyclobutane, 4H); 0,98 (s, CH₃, 3H); 0,97 (s, CH₃, 3H); 0,86 (s, CH₃, 3H); 0,82 (s, CH₃, 3H).

¹³C RMN: 136,85 et 130,93 (CH); 116,10 et 111,48 (CH₂); 76,06 et 75,90 (C); 49,80 et 46,37 (CH₂); 41,28 et 36,56 (C); 34,11 et 29,71 (CH₃); 22,34 et 21,90 (CH₃); 21,13 et 19,60 (CH₂).

4.3.11. 1,2-diméthyl-1,2-di(prop-1-ène)-cyclobutane, **6a**

IR (Film): 3088, 1641, 1290, 992, 913.

La présence de deux diastéréoisomères ne permet pas une analyse détaillée du spectre du proton.

¹H RMN: (*cis* / *trans* ou *trans* / *cis*: 60/40) 5,86–5,61 (m, CH=, 2H); 5,05–4,95 (m, CH₂=, 4H); 2,32–2,01 (m, CH₂ allyl., 4H); 1,90–1,35 (m, CH₂ cyclobutane, 4H); 1,05 (s, CH₃, 3H); 0,97 (s, CH₃, 3H).

¹³C RMN: 136,35 et 136,24 (CH); 116,37 et 116,16 (CH₂); 47,90 et 47,50 (C); 42,79 et 41,72 (CH₂); 29,34 et 28,87 (CH₂); 21,94 et 21,59 (CH₃).

4.3.12. (*Z*)-4-phényl déc-1,4,9-triène, 8c

IR (Film): 3085, 1641, 1600, 1494, 1441, 991, 915, 768, 700.

¹H RMN: 7,43–7,21 (m, CH arom., 5H); 5,85–5,73 (m, 2 CH=, 2H); 5,54 (t, CH=, 1H, *J* = 7,3 Hz); 5,15–4,90 (m, 2 CH₂=, 4H); 3,16 (dt, CH₂ bis allyl., 2H, *J* = 6,6 Hz; 1,6 Hz); 2,06 (q, CH₂ allyl., 2H, *J* = 7,3 Hz); 2,05 (q, CH₂ allyl., 2H, *J* = 7,4 Hz); 1,50 (quin, CH₂, 2H, *J* = 7,4 Hz).

¹³C RMN: 141,38 (C); 139,48 (C); 138,86 (CH); 136,74 (CH); 128,54 (CH); 128,17 (CH); 128,06 (CH); 126,55 (CH); 115,82 (CH₂); 114,38 (CH₂); 43,58 (CH₂); 33,38 (CH₂); 29,46 (CH₂); 28,56 (CH₂).

4.3.13. (*E*)-4-phényl déc-1,4,9-triène, 8c

IR (Film): 3086, 1641, 1599, 1492, 1445, 990, 914, 749, 696.

¹H RMN: 7,48–7,25 (m, CH arom., 5H); 6,02–5,82 (m, 3 CH=, 3H); 5,20–5,04 (m, 2 CH₂=, 4H); 3,34 (dt, CH₂ bis allyl., 2H, *J* = 5,8 Hz; 1,6 Hz); 2,30 (q, CH₂ allyl., 2H, *J* = 7,4 Hz); 2,21 (q, CH₂ allyl., 2H, *J* = 7,3 Hz); 1,64 (quin, CH₂, 2H, *J* = 7,4 Hz).

¹³C RMN: 143,26 (C); 138,78 (CH); 137,28 (C); 136,18 (CH); 130,07 (CH); 128,23 (CH); 126,64 (CH); 126,25 (CH); 115,33 (CH₂); 114,69 (CH₂); 34,53 (CH₂); 33,55 (CH₂); 29,05 (CH₂); 28,20 (CH₂).

4.3.14. (*E*)-1-chloro-4-(2'-méthyltriméthylsilyl-cyclopentyl)-hept-3,6-diène, 9d

IR (Film): 3070, 1637, 1294, 988, 912.

Un seul diastéréoisomère a été mis en évidence. Si la jonction de cycle n'a pas pu être déterminée, la stéréochimie *E* de la double liaison a été établie par RMN ¹³C.

¹H RMN: 5,71 (m, CH=, 1H); 5,21 (t, CH=, 1H, *J* = 7,0 Hz); 5,01 et 4,98 (AB, CH₂=, 2H, *J*_{trans} = 17,2 Hz; *J*_{cis} = 10,0 Hz; *J*_{gem} = 1,8 Hz); 3,49 (t, CH₂Cl, 2H, *J* = 7,2 Hz); 2,75 et 2,72 (AB, CH₂ bis allyl., 2H, *J* = -14,6 Hz; 6,5 Hz; 6,1 Hz); 2,48 (q, CH₂ allyl., 2H, *J* = 7,1 Hz); 2,00–0,90 (m, 8H cyclopent.); 0,30–0,15 (m, CH₂Si, 2H); -0,04 (s, SiCH₃, 9H).

¹³C RMN: 137,84 (C); 136,73 (CH); 122,07 (CH); 115,04 (CH₂); 44,44 (CH₂); 40,03 (CH); 34,22 (CH); 33,59 (CH₂); 31,52 (CH₂); 29,95 (CH₂); 24,58 (CH); 23,61 (CH₂); 21,60 (CH₂); -0,80 (CH₃).

4.3.15. 1,7-dichloro-4-(prop-1-ène)-hept-3,6-diène, 10d

IR (Film): 3085, 3072, 1640, 1298, 993, 911.

La présence des deux diastéréoisomères dans des proportions de l'ordre de 55/45 ne permet pas par corrélation ¹H et ¹³C de déterminer les déplacements chimiques de chacun.

¹H RMN: 5,85–5,60 (m, CH=, 1H); 5,26 (t, CH= un isomère, 1H, *J* = 7,1 Hz) et 5,23 (t, CH= autre isomère, 1H, *J* = 7,0 Hz); 5,09–4,97 (m, CH₂=, 2H); 3,49 (t, CH₂Cl, 4H, *J* = 6,8 Hz) et 3,48 (t, CH₂Cl, 4H, *J* = 7,0 Hz); 2,77 (d, CH₂ bis allyl. un isomère, 2H, *J* = 6,7 Hz) et 2,74 (d, CH₂ bis allyl. autre isomère, 2H, *J* = 7,1 Hz); 2,51 (q, CH₂ allyl. un isomère, 2H) et 2,48 (q, CH₂ allyl. autre isomère, 2H); 2,18 (t, CH₂ allyl. un isomère, 2H, *J* = 7,0 Hz) et 2,14 (t, CH₂ allyl. autre isomère, 2H, *J* = 6,7 Hz); 1,85 (quin, CH₂ un isomère, 2H, *J* = 7,0 Hz) et 1,83 (quin, CH₂ autre isomère, 2H, *J* = 6,8 Hz).

¹³C RMN: (*Z* et *E*) 138,66 ou 138,38 (C); 136,42 ou 135,54 (CH); 123,00 ou 122,58 (CH); 116,25 ou 113,75 (CH₂); 41,30 (CH₂, *Z*); 44,51 (CH₂, *E*); 44,34 (CH₂); 44,25 (CH₂); 34,92 ou 34,14 (CH₂); 31,05 (CH₂, *Z*); 27,58 (CH₂, *E*); 31,34 ou 30,94 (CH₂).

Remerciements

Nous remercions le Prof. A. de Meijere (Université George-August de Göttingen-Allemagne) pour les fructueuses discussions scientifiques que nous avons eues.

Bibliographie

- [1] E.W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, 1988.
- [2] (a) G. Deleris, J. Dunoguès, R. Calas et F. Piscioti, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) C15; (b) R. Calas, J. Dunoguès, J.-P. Pillot, C. Biran, F. Piscioti et B. Arreguy, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 43; (c) R.J.P. Corriu, J. Masse et D. Samate, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 71; (d) A. Hosomi et H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1295; (e) I. Fleming, A. Pearce et R.L. Snowden, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1976) 182.
- [3] (a) E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981; (b) W.P. Weber, *Silicon reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1983; (c) I. Fleming, J. Dunoguès et R. Smithers, *The electrophilic substitution of allylsilanes and vinylsilanes*, A.S. Kende (ed.), *Organic Reactions*, Vol. 37, Wiley, New York, 1989, Chap. 2; (d) E. Colvin, *The Chemistry of Metal Carbon Bond*, Vol. 4, Wiley, New York, 1987, p. 539; (e) P. Magnus, T.K. Sarkar et S. Djuric, G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1982, p. 515; (f) T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, (1979) 761; (g) I. Fleming, *Chem. Soc. Rev.*, 10 (1981) 83; (h) P. Magnus, *Aldrichimica Acta.*, 13 (1980) 43; (i) H. Sakurai, *Pure & Appl. Chem.*, 54 (1982) 1; (j) O. Schinzer, *Synthesis*, (1988) 263; (k) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 200; (l) T.K. Sarkar, *Synthesis*, (1990) 969 et 1101.

- [4] (a) A. Hosomi et H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1673; (b) T. Yanami, M. Miyashita et A. Yoshikoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 525; (c) T. Yanami, M. Miyashita et A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 607; (d) A. Hosomi, H. Kobayashi et H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 955; (e) H. Sakurai, A. Hosomi et J. Hayashi, *Org. Synth.*, **52** (1984) 86; (f) T.A. Blumenkopf et C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 2354.
- [5] R. Bambal et R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988) 734.
- [6] M. Ohno, S. Matsuoka et S. Eguchi, *J. Org. Chem.*, **51** (1986) 4553.
- [7] Par exemple: (a) E. Frainnet et R. Calas, *C.R. Acad. Sci.*, **240** (1955) 203; (b) E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1959) 1441; (c) K.E. Koenig et W.P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3416; Catalysés par les acides de Lewis; (d) J.-P. Pillot, J.-P. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1871; (e) I. Fleming et I. Paterson, *Synthesis*, (1979) 446; (f) A. Hosomi, T. Imai, M. Endo et H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, **285** (1985) 95; (g) M. Murakami, T. Kato et T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, (1987) 1167.
- [8] M. Piras, M. Afshari, G. Léandri et H. Monti, *J. Organomet. Chem.*, **384** (1990) C9–C11.
- [9] K.B. Wiberg, B.A. Hess Jr. et A.J. Ashe III, G.A. Olah et P. von R. Schleyer (eds.) *Carbonium Ions*, Vol. III, Wiley-Interscience, New York, 1972, Chap. 26.
- [10] (a) S. Patai et Z. Rappoport (eds.), *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Vols. 1 et 2, Wiley, Chichester, 1987; (b) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1985; (c) H.G. Richey Jr., Cyclopropyl carbonium ions, G.A. Olah et P. von R. Schleyer (eds.), *Carbonium Ions*, Vol. 3, Wiley, New York, 1972, Chap. 25; (d) A. de Meijere, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **18** (1979) 809.
- [11] (a) M. Julia, S. Julia et R. Guégan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1072; (b) M. Julia et J.M. Paris, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3445 et ref. citées; (c) A.M. Moiseenkov, B.A. Czeskis et O.M. Nefedov, *Synthesis*, (1985) 932; (d) H. Nakamura, H. Yamamoto et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 111.
- [12] J. Yovell, *Doctorat Dissertation*, The Hebrew University of Jerusalem, 1967.
- [13] (a) W. Hanstein, H.J. Berwin et T.G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 829; (b) T.G. Traylor, W. Hanstein, H.J. Berwin, N.A. Clinton et R.S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 5715; (c) S.G. Wierschke, J. Chandrasekhar et W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1496; (d) M.R. Ibrahim et W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 819; (e) T. Drewello, P.C. Burgers, W. Zummack, Y. Apeloig et H. Schwarz, *Organometallics*, **9** (1990) 1131; (f) For a review, see: J.B. Lambert, *Tetrahedron*, **46** (1990) 2677; (g) J.B. Lambert et E.C. Chelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 8120; (h) J.M. White et G.B. Robertson, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 4638; (i) J.B. Lambert, R.W. Emblidge et S. Malany, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 1317.
- [14] R.F. Cunino et Y.K. Han, *J. Organomet. Chem.*, **105** (1976) C29.
- [15] J. Haywood-Farmer, *Chem. Rev.*, **74** (1974) 315.
- [16] T.D. Goldman, *Tetrahedron*, **28** (1972) 3175.
- [17] P.G. Gassman, J. Seter et F.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1673.
- [18] (a) P. von R. Schleyer et G.W. van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2321; (b) P.D. Bartlett, S. Bank, R.J. Crawford et G.H. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 1288.
- [19] (a) G. Stork et M. Marx, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2371; (b) G. Stork et M. Gregson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2373; (c) G. Stork et P.A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2407.
- [20] P.A. Grieco et R.S. Finkelhon, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 527.
- [21] E.J. Corey et R.D. Balanson, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3153.
- [22] (a) J.E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1976) 734; (b) L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22** (1986) 1; (c) C.D. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, **26** (1993) 476.
- [23] H. Monti, P. Piras, M. Afshari et R. Faure, *J. Mol. Struct.*, **243** (1991) 31.
- [24] (a) R. Heck et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 3105; (b) R. Muneyuki et H. Tanida, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 656; (c) R.J. Ouellette, R. Papa, M. Attea et C. Levin, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 4893; (d) L.M. Jackman et V.R. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 5130; (e) M. Gates, D.L. Frank et W.C. von Felten, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 5138.
- [25] (a) J.W. De Haam et L.J.M. van de Ven, *Org. Magn. Reson.*, **5** (1973) 147; (b) P.A. Couperus, A.D.H. Clague et J.P.C.M. van Dongen, *Org. Magn. Reson.*, **8** (1976) 426.