

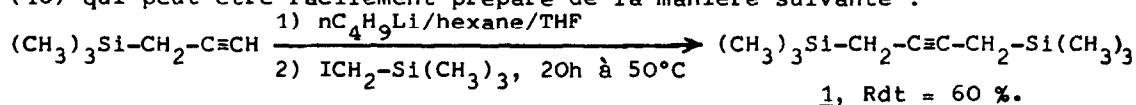
BISTRIMETHYLSILYL-1,4 BUTYNE-2 : UN NOUVEAU REACTIF POUR LA SYNTHÈSE DE SILANES α -ALLENIQUES MONOFONCTIONNELS ET DE DIENES CONJUGUES BIFONCTIONNELS.

Jacques PORNET et N'Banáyapé KOLANI

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 POITIERS (France).

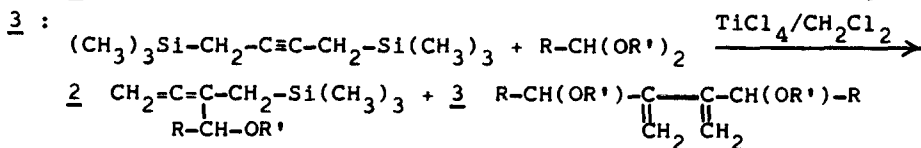
Summary : 1,4-Bistrimethylsilyl-2-butyne reacts with acetals, in the presence of titanium tetrachloride, to produce either functional α -allenyltrimethylsilanes (monoreaction) or difunctional conjugated dienes (direaction).

Les propargylsilanes $R-C\equiv C-CH_2-Si(CH_3)_3$ sont connus pour agir avec transposition propargylique sur les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur (1-9). Nous étudions ici le cas du bistriméthyl-1,4 butyne-2 1 (10) qui peut être facilement préparé de la manière suivante :



Dans ces conditions, 1 est obtenu pur, mais il peut être accompagné d'une certaine quantité du silane isomère résultant de la migration de la triple liaison (11) : $(CH_3)_3Si-C\equiv C-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3$, si l'on opère à $t > 55^\circ C$ ou en présence de HMPT.

L'étude de la réactivité de 1 vis à vis des acétals montre (tableau 1) que, selon les proportions respectives des deux réactifs et du catalyseur et selon la nature de l'acétal (acétals à chaîne saturée ou aromatique d'une part et acétals à chaîne insaturée ou porteuse d'un halogène d'autre part), il est possible d'observer de manière sélective, dans les conditions indiquées, soit une monoréaction conduisant à un silane α -allénique α -fonctionnel 2, soit une double réaction conduisant à un diène conjugué bifonctionnel 3 :



La formation de 2 s'explique aisément par une réaction avec transposition propargylique ; le composé 3 résulte vraisemblablement d'une réaction entre l'acétal et le silane 2 s'effectuant avec transposition allényliquo-diénique : un résultat analogue a été récemment observé lors de l'action d'un silane α -allénique simple sur un dérivé carbonylé (12).

Ces résultats nous permettent de proposer des modes opératoires pour la synthèse univoque de silanes α -alléniques de type 2 (13) et de diènes conjugués bifonctionnels de type 3 (14), composés d'accès difficile.

Tableau 1 - Action du silane 1 sur les acétals.

Acétal	Proportions des réactifs et conditions *	Rdt. %	Rdt. %
$\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	3/1/2 5/2/2	77 <5	<5 70
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	3/1/2 5/2/2 5/3/2	68 6 -	- 90 95
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	3/1/2 5/2/2	25 -	- 70
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (15)	3/1/2 5/2/2 5/3/2	57 72 -	- - 49
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (15)	5/2/2 5/3/2	73 -	- 50
$\text{BrCH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	3/1/2 5/2/2 5/3/2	38 46 -	- - 64
$\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	5/2/2 5/3/2	60 -	- 64

* Moles acétal/mole(s) TiCl_4 /moles silane. Pour tous ces essais, les conditions utilisées sont: 15mn à -60°C , 15mn de -60° à 0°C , 15mn à 0°C .

Tous les produits nouveaux ont des spectres IR, ^1H RMN et de masse en accord avec la structure proposée et des analyses centésimales correctes.

Bibliographie

- (1) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **93**, 43.
- (2) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273C**, 714.
- (3) J. PORNET, *Tetrahedron Lett.*, 1980, p. 2049.
- (4) J. PORNET, *Tetrahedron Lett.*, 1981, p. 453.
- (5) J. PORNET, *Tetrahedron Lett.*, 1981, p. 455.
- (6) J. PORNET et B. RANDRIANOELINA, *Tetrahedron Lett.*, 1981, p. 1327.
- (7) A.D. DESPO, S.K. CHIU, T. FLOOD et P.E. PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5120.
- (8) R. SCHMID, P.L. HUESMANN et W.S. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5122.
- (9) T. FLOOD et P.E. PETERSON, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 5006.
- (10) Eb = $108^\circ\text{C}/51\text{mmHg}$; $n_D^{20} = 1,4472$; ^1H RMN (CCl_4): 0,00 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1,25 (s, ^4H , CH_2).
- (11) S.K. CHIU et P.E. PETERSON, *Tetrahedron Lett.*, 1980, p. 4047.
- (12) M. MONTURY, B. PSAUME et J. GORE, *Tetrahedron Lett.*, 1980, p. 163.
- (13) Mode opératoire général pour obtenir 2: CH_2Cl_2 (10 ml), acétal (3 mmoles), TiCl_4 (1 mmole), 1 (2 mmoles); 15mn de -60°C à 0°C , 15mn à 0°C , $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, K_2CO_3 . Distillation et CPG SE30.
- (14) Mode opératoire général pour obtenir 3: CH_2Cl_2 (10 ml), acétal (5 mmoles), TiCl_4 (3 mmoles), 1 (2 mmoles), puis mêmes conditions que pour 2.
- (15) Acétals préparés selon: F. BARBOT, L. PONCINI, B. RANDRIANOELINA et Ph. MIGINIAC, *J. Chem. Research*, 1981, à paraître.