

BIS(TRIMETHYLSILYL)-1,3 ALCYNES-1 : PREPARATION A PARTIR DE SILANES PROPARGYLIQUES ET APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE SILANES ALLENIQUES α -FONCTIONNELS

Jacques PORNET, Danielle MESNARD et Léone MIGINIAC

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

Summary : 1,3-bis(trimethylsilyl)-1-alkynes may be obtained from trimethylsilylpropargylsilanes by metallation with n-butyllithium following by reaction with trimethylsilylchloride ; these silanes easily react with acetals, in the presence of titanium tetrachloride, to produce α -functional allenyl-trimethylsilanes.

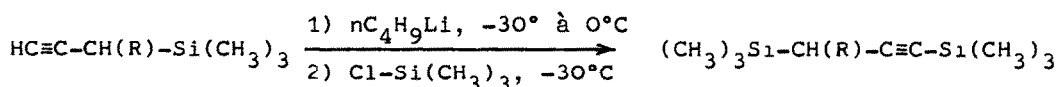
Les propargylsilanes agissent avec transposition propargylique sur les réactifs électrophiles, en présence de catalyseurs (1-13). Nous étudions ici la synthèse et la réactivité vis-à-vis des acétals de bis(triméthylsilyl)-1,3 alcyne-1 : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 1.

Synthèse de bis(triméthylsilyl)-1,3 alcyne-1

Ces silanes peuvent se former lors de la silylation de dilithio-1,3 alcyne $[\text{R}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}] \text{Li}_2$, eux-mêmes obtenus à partir d'alcyne-1 (14-19), d'alcyne-2 (16,17,20) ou d'allène (14,21,22). On peut également silyler le magnésien dérivant d'un chlorure propargylique silicié (1,10) ou le lithien $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Li}$ (23).

Nous avons préparé les composés 1 selon deux voies :

1) A partir de silanes $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ préparés selon (24) :



1a (R = H), Rdt = 47 %, 1b (R = CH_3), Rdt = 64 % .

Cette méthode est cependant limitée par la difficulté d'obtenir les silanes de départ avec un bon degré de pureté.

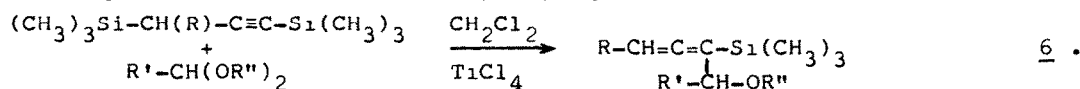
2) A partir de silanes $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 2 préparés selon (13,25).

Les silanes 2, dont l'accès est facile quelle que soit la structure du groupement R (13), peuvent conduire par silylation aux bis-silanes 1, avec de bons rendements (tableau 1) :

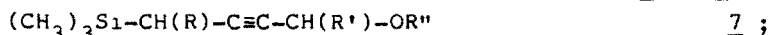
1a $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1,21) ; 1b $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;
1c $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (20) ; 1d $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{nC}_4\text{H}_9)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Réactivité des bis(triméthylsilyl)-1,3 alcynes-1 vis-à-vis des acétals

Les bis-silanes 1 agissent aisément sur les acétals en présence de TiCl_4 , selon un mode opératoire simple (26), pour conduire à des silanes alléniques α -fonctionnels 6 correspondant à une réaction par le pôle α -acétylénique avec transposition propargylique (tableau 2) :



Nous n'avons pas observé de réaction par le pôle acétylénique, sauf avec 1a qui, dans un cas, nous a conduit au mélange des silanes 6 et 7 :



Cette dualité de comportement de 1a avait déjà été remarquée lors de son action sur le chloral (2) et sur un chlorure d'acide (10).

Tableau 2 - Action des bis-silanes 1 sur les acétals

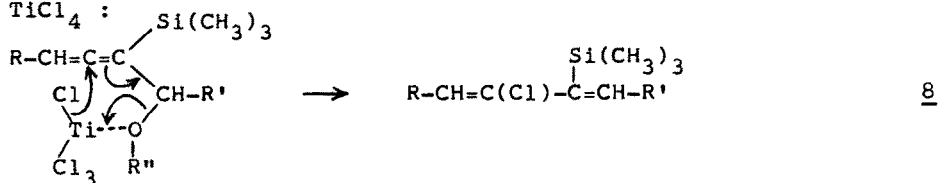
Bis- (silane :	Acétal	Proportions des réactifs :	a : Condi- tions :	b. <u>6</u> Rdt : %	Divers
<u>1a</u> :	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	C	31	57 % <u>7</u>
<u>1a</u> :	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	2/1/2	C	56	transformation partielle en <u>8</u>
<u>1b</u> :	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	3/1/2	C	79	-
<u>1b</u> :	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	2/1/2	C	68	transformation partielle en <u>8</u>
<u>1b</u> :	$\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	2/1/2	C	43	{ 10 % <u>1b</u> résidus
<u>1b</u> :	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	C	81	isomérisation en <u>9</u> par chauffage
<u>1b</u> :	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	C	86	isomérisation en <u>9</u> par chauffage
<u>1c</u> :	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	D	80	-
<u>1c</u> :	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	2/1/2	D	65	-
<u>1c</u> :	$\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	3/1/2	D	45	-
<u>1c</u> :	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	D	95	isomérisation en <u>9</u> par chauffage
<u>1c</u> :	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	D	50	isomérisation en <u>9</u> par chauffage
<u>1d</u> :	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2/1/2	C	71	-

^a Moles acétal/mole(s) TiCl_4 /moles bis-silane .

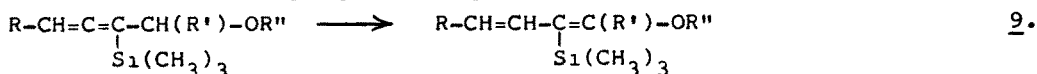
^b Conditions C : 5mn à -65°C , 10 mn de -65° à -25°C , 90mn à -25°C ;
Conditions D : 5mn à -65°C , 20 mn de -65° à 0°C , 20 mn à 0°C .

Nous avons constaté que les silanes alléniques 6 peuvent dans certains cas subir des transformations :

- évolution en un silane diénique chloré 8, vraisemblablement sous l'influence de TiCl_4 :



- isomérisation allénylique-diénique lors de la distillation ou en CPG :



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) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, C.R. Acad. Sci., 1971, 273C, 714.
- (2) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, J. Organometal. Chem., 1975, 93, 43.
- (3) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1980, p. 2049.
- (4) A.D. DESPO, S.K. CHIU, T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5120.
- (5) R. SCHMID, P.L. HUESMANN et W.S. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5122.
- (6) T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Org. Chem., 1980, 45, 5006.
- (7) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, p. 453.
- (8) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, p. 455.
- (9) J. PORNET et B. RANDRIANOELINA, Tetrahedron Lett., 1981, p. 1327.
- (10) J.P. PILLOT, B. BENNETAU, J. DUNOGUES et R. CALAS, Tetrahedron Lett., 1981, p. 3401.
- (11) J. PORNET et N.B. KOLANI, Tetrahedron Lett., 1981, p. 3609.
- (12) B. BENNETAU, J.P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, J.C.S. Chem. Comm., 1981, p. 1094.
- (13) J. PORNET, K. JAWORSKI, N.B. KOLANI, D. MESNARD et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1982, sous presse.
- (14) K.C. EBERLY et H.E. ADAMS, J. Organometal. Chem., 1965, 3, 165.
- (15) S. BHANU et F. SCHEINMANN, J.C.S. Perkin I, 1979, p. 1218.
- (16) J. KLEIN et S. BRENNER, Tetrahedron, 1970, p. 2345.
- (17) J. KLEIN et J.Y. BECKER, Tetrahedron, 1972, p. 5385.
- (18) H. HOMMES, H.D. VERKRUIJSSE et L. BRANDSMA, Rec. Trav. Chim., 1980, 99, 113.
- (19) W. PRIESTER et R. WEST, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 8421.
- (20) R. WEST et G.A. GORNOWICZ, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1720.
- (21) F. JAFFE, J. Organometal. Chem., 1970, 23, 53.
- (22) L. BRANDSMA et E. MUGGE, Rec. Trav. Chim., 1973, 92, 628.
- (23) R. WEST et P.C. JONES, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 6156.
- (24) J.C. MASSON, M. LE QUAN et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p. 777.
- (25) A.D. PETROV et G.I. NIKISHIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1953, 93, 1049. Chem. Abstr., 1955, 49, 841.
- (26) Mode opératoire : CH_2Cl_2 (10ml), acétal (2 mmoles), TiCl_4 (1 mmole), 1 (2 mmoles) ; conditions C ou D (voir tableau 2) ; 30 ml $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, 3 x 25 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, K_2CO_3 ; séparation par chromatographie sur colonne de silice ou distillation et CPG SE 30 .

(Received in France 11 July 1982)