

BIS(TRIMETHYLSILYL)-1,3 ALCYNES-1 : PREPARATION A PARTIR DE SILANES PROPAR-  
GYLIQUES ET APPLICATION A LA SYNTHESE DE SILANES ALLENIQUES  $\alpha$ -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  $\alpha$ -functional allenyltrimethylsilanes.

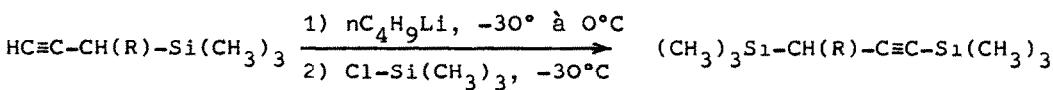
Les propargylsilanes agissent avec transposition propargylique sur les réactifs électrophiles, en présence de catalyseurs (1-13). Nous étudions ici la synthèse et la réactivité vis-à-vis des acétals de bis(triméthylsilyl)-1,3 alcynes-1 :  $(CH_3)_3Si-CH(R)-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  1.

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

Ces silanes peuvent se former lors de la silylation de dilithio-1,3 alcynes  $[R-CH-C\equiv C] Li_2$ , eux-mêmes obtenus à partir d'alcynes-1 (14-19), d'alcynes-2 (16, 17, 20) ou d'allènes (14, 21, 22). On peut également silyler le magnésien dérivant d'un chlorure propargylique silicié (1, 10) ou le lithien  $(CH_3)_3Si-C\equiv C-CH_2Li$  (23).

Nous avons préparé les composés 1 selon deux voies :

1) A partir de silanes  $HC\equiv C-CH(R)-Si(CH_3)_3$  préparés selon (24) :

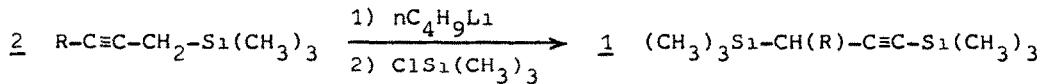


1a ( $R = H$ ), Rdt = 47 %, 1b ( $R = CH_3$ ), Rdt = 64 % .

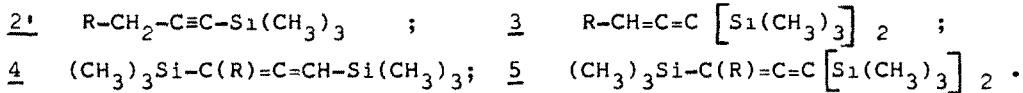
Cette méthode est cependant limitée par la difficulté d'obtenir les silanes de départ avec un bon degré de pureté.

2) A partir de silanes  $R-C\equiv C-CH_2-Si(CH_3)_3$  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) :



Le bis-silane 1 est accompagné de quantités variables selon les cas de silane 2 non transformé, ainsi que des composés suivants :



En accord avec (16,17), ces résultats peuvent se justifier à partir du monoanion et du dianion lithiés :

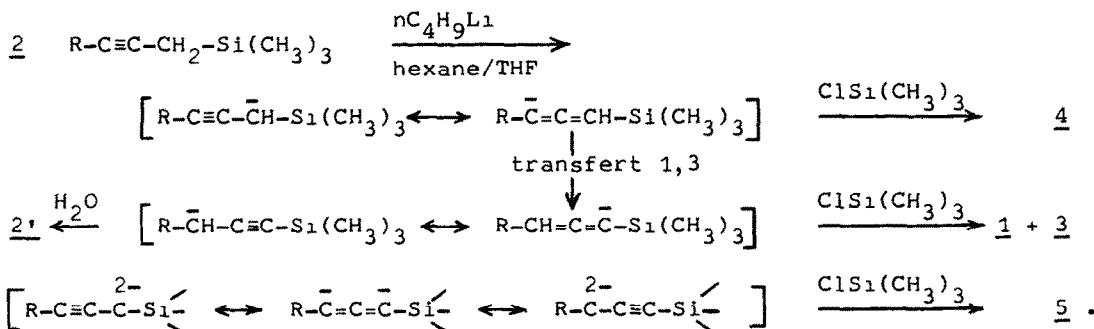


Tableau 1 - Préparation de bis(triméthylsilyl)-1,3 alcynes-1 1

Silanes <u>2</u>	R =	Propor-	Condi-	1 %	3 %	4 %	5 %	2' %	restant
CH <sub>3</sub>	(25)	4/5/4	A	66	4	-	8	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(13)	4/5/4	B	73	6	-	7	6	1
nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(13)	4/5/4	A	47	11	-	-	20	6
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )	(13)	4/5/4	A	10	36	9	-	10	24
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	(13)	4/5/4	A	-	52	-	-	10	20

<sup>a</sup> Moles silane 2/moles nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/moles ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

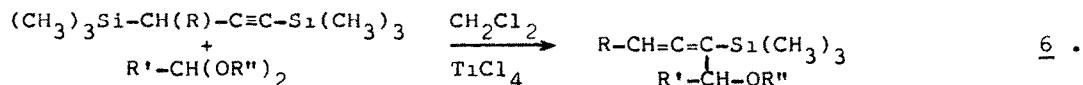
<sup>b</sup> Conditions : -60°C à + 20°C, 30 mn, 4h à 20°C (A) ou 1h à 20°C (B), puis addition de ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à -40°C, retour à 20°C et hydrolyse.

En pratique, les bis-silanes 1 sont les produits majoritaires lorsque R = alkyle primaire ou phényle et ils peuvent être obtenus pratiquement purs par distillation fractionnée du mélange ; par contre, lorsque R = alkyle secondaire ou tertiaire, le produit majoritaire est le bis-silane allénique 3. Nous avons donc poursuivi notre étude avec les quatre bis(triméthylsilyl)-1,3 alcynes-1 :

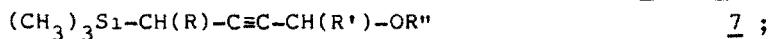
1a  $(CH_3)_3Si-CH_2-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  (1, 21) ; 1b  $(CH_3)_3Si-CH(CH_3)-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  ;  
1c  $(CH_3)_3Si-CH(C_6H_5)-C\equiv C-Si(CH_3)_3$  (20) ; 1d  $(CH_3)_3Si-CH(nC_4H_9)-C\equiv C-Si(CH_3)_3$

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

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



Nous n'avons pas observé de réaction par le pôle acétylénique, sauf avec la 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).

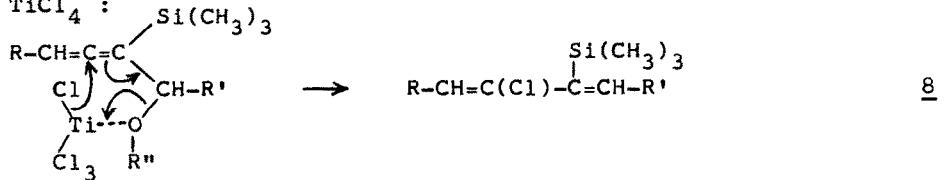
Tableau 2 - Action des bis-silanes 1 sur les acétals

<sup>a</sup> Moles acetal/mole(s) TiCl<sub>4</sub>/moles bis-silane.

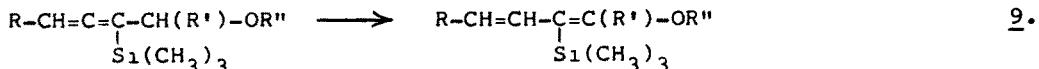
b Conditions C : 5mn à -65°C, 10 mn de -65° à -25°C, 90mn à -25°C ;  
Conditions D : 5mn à -65°C, 20 mn de -65° à 0°C, 20 mn à 0°C .

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. VERKUIJSSE 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  $NaHCO_3/H_2O$ , 3 x 25 ml  $(C_2H_5)_2O$ ,  $K_2CO_3$  ; séparation par chromatographie sur colonne de silice ou distillation et CPG SE 30 .

(Received in France 11 July 1982)