

SYNTHESE D'HETEROCYCLES OXYGENES A GROUPE VINYLIDENE
 EXOCYCLIQUE PAR VOIE ORGANOSILICIQUE - PARTIE II*:
 PREPARATION DE VINYLIDENE-5 DIOXANNES-1,3

J. PORNET, D. DAMOUR, B. RANDRIANOELINA et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

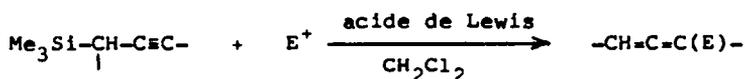
(Received in France 19 February 1986)

Abstract : The α -silyloxypropargyltrimethylsilanes regioselectively react with aliphatic aldehydes to lead to alkyl-substituted 5-vinylidene-1,3-dioxanes, in a one-pot reaction.

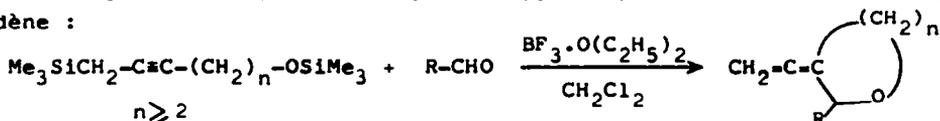
Résumé : Les α -silyloxypropargyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les aldéhydes aliphatiques pour conduire en une étape à des vinylidène-5 dioxannes-1,3 diversément substitués.

Introduction

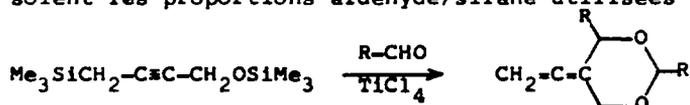
Les propargyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur, et sont, de ce fait, des intermédiaires de synthèse très utiles pour atteindre la structure allénique (1-16) :



Au cours de notre étude des applications en synthèse de cette réaction d'allénylation, nous avons récemment montré (17) que les ω -silyloxypropargyltriméthylsilanes étaient des réactifs très commodes pour la préparation en une étape, à partir d'aldéhydes variés, d'hétérocycles oxygénés porteurs en 3 d'un groupe vinylidène :



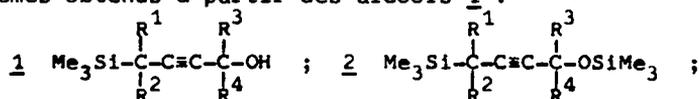
Par contre, lorsque $n = 1$, nous avons remarqué que cette réaction ne conduit pas aux vinylidène-3 oxétannes attendus, mais à des vinylidène-5 dioxannes-1,3, quelles que soient les proportions aldéhyde/silane utilisées (18) :



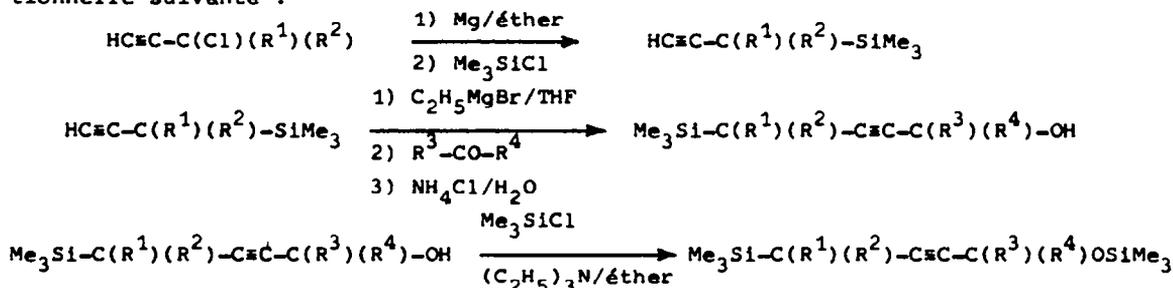
Il était intéressant de généraliser cette méthode de préparation de vinylidène-5 dioxannes-1,3 en étudiant le comportement vis à vis d'aldéhydes variés 3 d'autres

* Pour la partie I, relative à la préparation par voie organosilicique de vinylidène-3 oxolannes, oxannes, oxépannes et oxocannes, voir la référence 17.

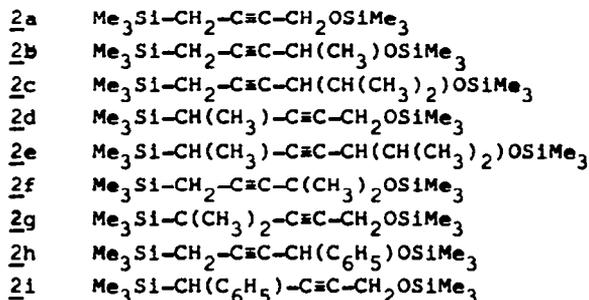
α -silyloxypropargyltriméthylsilanes 2 substitués en α et/ou en α' de la triple liaison, eux-mêmes obtenus à partir des alcools 1 :



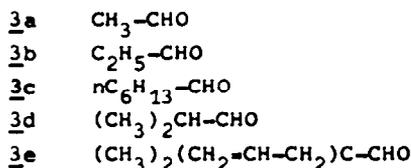
La préparation des composés 1 et 2 est aisément réalisée par des méthodes de synthèse organométallique classiques (18-24), généralement selon la séquence réactionnelle suivante :



Notre étude a été réalisée avec les silanes 2 suivants :



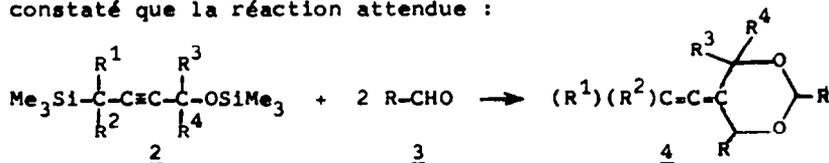
et avec les aldéhydes à groupe primaire, secondaire ou tertiaire suivants :



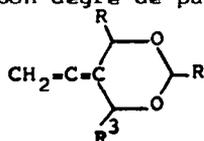
En outre, quelques essais ont été tentés avec l'aldéhyde benzoïque 3f et la chloracétone 3g.

Résultats

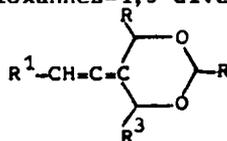
Nous avons constaté que la réaction attendue :



a lieu dans de bonnes conditions lorsqu'il s'agit des silanes 2a-e, peu ou moyennement encombrés, et des aldéhydes 3a-d à groupe primaire ou secondaire (tableau 1). Cette méthode permet donc de préparer avec de bons rendements et généralement avec un bon degré de pureté, des vinylidène-5 dioxannes-1,3 diversement substitués :



R = alkyle,
R³ = H, alkyle,
Rdt = 65-92%.



R¹, R = alkyle,
R³ = H, alkyle,
Rdt = 45-82%.

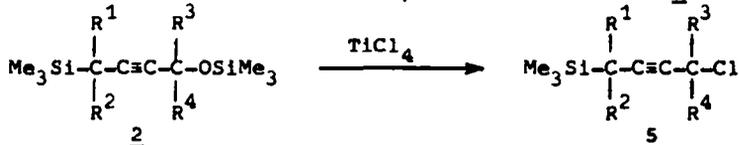
Tableau 1 : Préparation de vinylidène-5 dioxannes-1,3 4

Silane <u>2</u>	R-CHO <u>3</u>	Catalyseur	Condi- tions	Dioxanne- 1,3 <u>4</u>	Rdt %	Autres produits
2a	3a	TiCl ₄	a	4aa	78	-
	3b	TiCl ₄	a	4ab	92	-
	3c	TiCl ₄	a	4ac	90	-
	3d	TiCl ₄	a	4ad	85	-
	3e	TiCl ₄	a	4ae	—	<u>5</u> (80%)
	3g	TiCl ₄	b	4ag	—	<u>6</u> (40%)
	2b	3a	TiCl ₄	a	4ba	90
3b		TiCl ₄	a	4bb	85	-
3c		TiCl ₄	a	4bc	81	-
3d		TiCl ₄	a	4bd	67	-
3e		TiCl ₄	a	4be	—	<u>5</u> (76%)
3g		TiCl ₄	a	4bg	—	<u>5</u> (75%)
2c		3a	TiCl ₄	a	4ca	60
	3d	TiCl ₄	a	4cd	49	<u>5</u> (32%)
		BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	b	4cd	74	-
	3g	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	b	4cg	—	-
2d	3a	TiCl ₄	a	4da	66	-
	3b	TiCl ₄	a	4db	82	-
	3d	TiCl ₄	a	4dd	79	-
	3g	TiCl ₄	a	4dg	—	-
2e	3a	TiCl ₄	a	4ea	64	-
	3b	TiCl ₄	a	4eb	19	mélange de produits
		BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	b	4eb	45	-
	3d	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	b	4ed	—**	mélange de produits

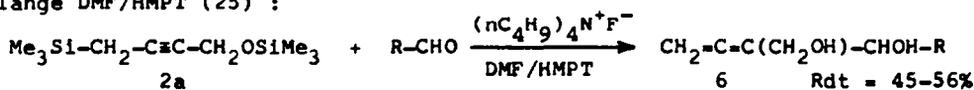
* mmoles dérivé carbonylé/ mmoles catalyseur/ mmoles silane : dans le cas de TiCl₄, généralement 5/1/2 et dans le cas de BF₃·O(C₂H₅)₂, généralement 5/2/2. Les réactifs sont mis à réagir à -60°C, puis contact de : (a) 1h à 0°C, (b) 1h à 20°C.

** présence des bandes caractéristiques du système allénique en IR.

La réaction est généralement effectuée en utilisant TiCl_4 comme catalyseur, mais il a été avantageux dans certains cas de le remplacer par un autre acide de Lewis, par exemple $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, qui conduit à de meilleurs rendements; de plus, avec TiCl_4 , on peut observer la transformation partielle du silane 2 en dérivé chloré 5 :



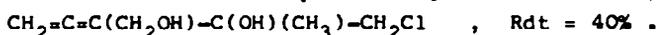
Par contre, l'utilisation de $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ (catalyse par les ions fluorure) ne permet pas d'obtenir les vinylidène-5 dioxannes-1,3 attendus : ainsi que nous l'avons observé lors de l'action de 2a sur les aldéhydes 3a-d (18), on isole uniquement les vinylidène-2 diols-1,3 6, avec des rendements moyens; en opérant au sein du THF, le diol-1,3 allénique est souvent accompagné de son isomère acétylénique, mais il peut être obtenu avec un bon degré de pureté en utilisant un mélange DMF/HMPT (25) :



Dans le cas des silanes 2f-i, la réaction fournit un mélange de produits renfermant, à côté des produits de départ (ou de leurs dérivés), une certaine quantité de dioxanne allénique (IR, RMN), mais il n'a pas été possible, même en variant les conditions expérimentales (proportions et temps de contact des réactifs, température de réaction, nature du catalyseur), d'obtenir le produit attendu avec un rendement convenable et un bon degré de pureté.

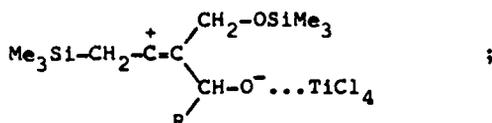
En ce qui concerne le dérivé carbonylé 3, des essais effectués dans diverses conditions expérimentales avec les silanes 2a et 2b ont montré que ni l'aldéhyde à groupe tertiaire 3e, ni l'aldéhyde benzoïque 3f ne permettent d'obtenir les vinylidène-5 dioxannes-1,3; de même, l'action sur 2a d'un mélange équimoléculaire d'aldéhydes propionique et benzoïque ne permet pas d'atteindre le dioxanne à substituants éthyle et phényle attendu : le seul dioxanne isolé dans cet essai est

4ab. Par contre, 2a donne bien une réaction avec une cétone activée comme la chloracétone 3g, mais on n'isole alors que le vinylidène-2 diol-1,3 6ag :

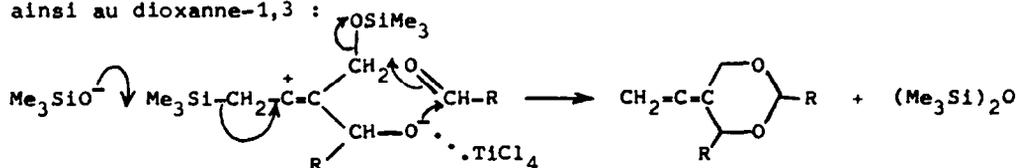


Interprétation des résultats

L'obtention des vinylidène-5 dioxannes-1,3 peut s'interpréter par la formation de l'intermédiaire ci-dessous, résultant de la réaction mole à mole entre le silane et l'aldéhyde :



cet intermédiaire, qui ne peut évoluer facilement vers la formation d'un cycle à quatre chaînons (oxétanne), réagirait avec une seconde mole d'aldéhyde, conduisant ainsi au dioxanne-1,3 :



Dans le cas d'une cétone, l'action de la deuxième mole serait plus difficile que lorsqu'il s'agit d'un aldéhyde, compte tenu, d'une part du caractère moins positif de l'atome de carbone cétonique et d'autre part, de l'encombrement stérique plus élevé, d'où l'obtention préférentielle du diol-1,3 avec la chloracétone .

Conclusion

En présence d'un acide de Lewis, les α -silyloxypropargyltriméthylsilanes substitués en α et/ou en α' de la triple liaison par un groupe alkyle, réagissent de manière régiospécifique avec les aldéhydes aliphatiques à groupe primaire ou secondaire pour conduire, en une étape et avec de bons rendements, à des vinylidène-5 dioxannes-1,3 diversement substitués.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2m (diamètre : 0,63 cm) à remplissage 20% SE 30, ou avec un appareil 90 P 3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 à 6m (diamètre 0,95 cm) à remplissage 30% SE 30. 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 RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R 24 A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence. 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. Certains produits, instables en CPG, ont été analysés par chromatographie sur colonne de silice (diamètre : 1,8 cm ; hauteur : 15 cm). On utilise 20 g de gel de silice (calibré entre les modules AFNOR 19-29) par g de produit, l'éluant étant généralement CH_2Cl_2 . Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0,3$ % près.

Préparation des alcools propargyliques 1

Ils sont préparés à partir des propargyltriméthylsilanes correspondants par voie magnésienne (1b,c,f,i) ou lithienne (1a,d,e,g,h), en utilisant les modes opératoires classiques décrits dans la littérature (18-23). Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des composés 1 figurent dans le tableau 2.

Préparation des α -silyloxypropargyltriméthylsilanes 2 - Mode opératoire général selon (24)

A 0,02 mole de l'alcool précédemment préparé, on ajoute goutte à goutte à -20°C , 0,04 mole de chlorotriméthylsilane, en présence de 0,05 mole de triéthylamine et de 150 ml d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 16 h à température ambiante. Le milieu est alors traité par 100 ml de solution saturée en NaHCO_3 . Après décantation, extraction par 3 x 40 ml d'éther, séchage des phases étherées sur K_2CO_3 et élimination de l'éther jusqu'à p = 20 Torr, le produit est distillé sous pression réduite. Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des composés 2 sont rassemblées dans le tableau 3.

Réaction des silanes 2 avec les dérivés carbonylés, en présence d'un catalyseurAppareillage :

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote. On utilise un ballon de 100 ml à trois tubulures, préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Le solvant, les réactifs et le catalyseur sont introduits dans le ballon à l'aide d'une seringue à travers un septum. Les basses températures nécessaires sont obtenues en maintenant le ballon dans les vapeurs d'un bain d'azote liquide.

Solvants

CH_2Cl_2 : le produit commercial est distillé sur P_2O_5 , sous atmosphère d'azote.

THF : le produit commercial est distillé sous atmosphère d'azote sur benzophénone/Na et conservé sur fils de sodium.

Catalyseurs

TiCl_4 : le produit commercial est utilisé tel quel; il est conservé sous atmosphère d'azote.

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: le produit commercial est redistillé et conservé sous atmosphère d'azote.

$(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$: la solution commerciale (solution 1M dans le THF) est utilisée telle quelle et conservée sous atmosphère d'azote.

Réactions effectuées en présence de TiCl_4

Au réactif électrophile (5 mmoles) en solution dans CH_2Cl_2 (10 ml), on ajoute à -65°C le catalyseur (1 mmole) (0,19 g), puis à -60°C le sifane (2 mmoles). On laisse la température du milieu réactionnel revenir à 0°C en 5 min. et on maintient pendant 1 heure à cette température. Le milieu réactionnel est alors traité par 50 ml de solution saturée en NaHCO_3 et extrait par 3 x 40 ml d'éther. La phase

Tableau 2 : Caractéristiques physiques et spectroscopiques des alcools 1

1	Rdt %	Eb.°C/ Torr	n_D^{20}	IR(cm^{-1})	RMN(CCl_4 , δ ppm/TMS)
a	50	60/0,05	1,4600	3350F(OH); 2220F (C≡C); 1245F, 840F, 755m(SiMe ₃).	0,11(s, 9H, CH ₃); 1,32(t, J 2,5Hz; 2H, CH ₂); 2,52(s, 1H, OH); 4,00(t, J 2,5Hz, 2H, CH ₂ O).
b	59	61/0,1	1,4537	3360F(OH); 2230m (C≡C); 1250F, 845F, 760m(SiMe ₃).	0,10(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 1,30(d, J 6Hz, 3H, CH ₃); 1,40(d, J 2Hz, 2H, CH ₂); 3,60(s, 1H, OH); 4,35(qt, J 7Hz, J 2Hz, 1H, CH).
c	35	76/0,05	1,4569	3390F(OH); 2220m (C≡C); 1250F, 845F, 760f(SiMe ₃).	0,12(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,90(d, J 6Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH); 1,44(d, J 2,2 Hz, 2H, CH ₂); 1,35-2,05(m, 1H, CH(CH ₃) ₂); 2,80(s, 1H, OH); 3,95 (dt, J 5Hz, J 2,2Hz, 1H, CH-O).
d	40	62/0,05	1,4629	3355F(OH); 2230m (C≡C); 1250F, 840F, 755f(SiMe ₃).	0,08(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 1,15(d, J 7Hz, 3H, CH ₃); 1,65(qt, J 7Hz, J 2,3Hz, 1H, CH); 2,85(s, 1H, OH); 4,15(d, J 2,3Hz, 2H, CH ₂ -O).
e	54	78/0,05	1,4597	3390F(OH); 2230m (C≡C); 1250F, 840F, 750m(SiMe ₃).	0,08(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,90(d, J 6,3Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH); 1,10(d, J 6,3Hz, 3H, CH ₃); 1,40-2,05(m, 2H, CH); 2,10(s, 1H, OH); 4,00(dd, J 5Hz, J 2Hz, 1H, CH-O).
f	57	47/0,05	1,4495	3405F(OH); 2230m (C≡C); 1250F, 850F, 760f(SiMe ₃).	0,11(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 1,40(s é- largi, 8H, CH ₂ , CH ₃); 3,20(s, 1H, OH).
g	30	74/0,2	-	3330F(OH); 2230F (C≡C); 1250F, 835F, 755m(SiMe ₃).	0,05(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 1,08(s, 6H; CH ₃); 2,73(s, 1H, OH); 4,10(s, 2H, CH ₂).
h	60	118/0,05	1,5196	3370F(OH); 2210m (C≡C); 1600m, 1495m (C ₆ H ₅); 1245F, 840F, 755m(SiMe ₃).	0,10(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 1,45(d, J 2,2Hz, 2H, CH ₂); 2,65(s, 1H, OH); 5,21(t, J 2,2Hz, 1H, CH-O); 7,00- 7,50(m, 5H, C ₆ H ₅).
i	25	118/0,01	-	3360F(OH); 2230m (C≡C); 1600m, 1495m (C ₆ H ₅); 1250F, 835F, 760m(SiMe ₃).	0,05(s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 3,10(t, J 2,2Hz, 1H, CH); 2,60(s, 2H, OH); 4,30(d, J 2,2Hz, 2H, CH ₂); 7,10 (s, 5H, C ₆ H ₅).

Tableau 3 : Caractéristiques physiques et spectroscopiques des α -silyloxypropargylsilanes 2

<u>2</u>	Rdt %	Eb. °C/ Torr	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)	RMN (CCl ₄ , δ ppm)
a	92	42/0,05	1,4390	2220F (C \equiv C); 1245F, 840F, 750m (SiMe ₃); 1065F (Si-O-C).	0,11 (s, 18H, Si(CH ₃) ₃); 1,42 (t, J 2,5Hz, 2H, CH ₂); 4,05 (t, J 2,5Hz, 2H, CH ₂ O).
b	88	48/0,05	1,4333	2225m (C \equiv C); 1245F, 835F, 755m (SiMe ₃); 1095F (Si-O-C).	0,10 (s, 18H, Si(CH ₃) ₃); 1,25 (d, J 6Hz, 3H, CH ₃); 1,35 (d, J 2Hz, 2H, CH ₂); 4,30 (qt, J 7Hz, J 2Hz, 1H, CH-O).
c	45	57/0,05	1,4378	2220m (C \equiv C); 1250F, 840F, 755f (SiMe ₃); 1070F (Si-O-C).	0,12 (s, 18H, Si(CH ₃) ₃); 0,92 (d, J 6Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH); 1,45 (d, J 2Hz, 2H, CH ₂); 1,30-2,05 (m, 1H, CH(CH ₃) ₂); 4,02 (dt, J 5Hz, J 2Hz, 1H, CH-O).
d	85	59/0,05	1,4432	2220m (C \equiv C); 1250F, 835F, 750m (SiMe ₃); 1080F (Si-O-C).	0,08 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,13 (s, 9H, O-SiMe ₃); 1,15 (d, J 7Hz, 3H, CH ₃); 1,45-1,85 (m, 1H, CH-C \equiv C); 4,15 (d, J 2,3Hz, 2H, CH ₂ -O).
e	74	66/0,05	1,4369	2220m (C \equiv C); 1250F, 835F, 750m (SiMe ₃); 1075F (Si-O-C).	0,08 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,12 (s, 9H, O-SiMe ₃); 0,88 (d, J 6,3Hz, 6H, (CH ₃) ₂ CH); 1,14 (d, J 6,3Hz, 3H, CH ₃); 1,40-1,95 (m, 2H, CH); 4,05 (dd, J 5Hz, J 2Hz, 1H, CH-O).
f	54	42/0,05	1,4332	2230m (C \equiv C); 1250F, 835F, 755m (SiMe ₃); 1030F (Si-O-C).	0,12 (s, 18H, Si(CH ₃) ₃); 1,40 (s, 6- largi, 8H, CH ₂ , CH ₃).
g	97	57/0,1	1,4436	2220m (C \equiv C); 1250F, 835F, 750F (SiMe ₃); 1085F (Si-O-C).	0,05 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,11 (s, 9H, O-Si(CH ₃) ₃); 1,11 (s, 6H, CH ₃); 4,15 (s, 2H, CH ₂).
h	92	106/0,05	1,4891	2220m (C \equiv C); 1600m, 1490m (C ₆ H ₅); 1250F, 840F, 750m (SiMe ₃); 1050F (Si-O-C).	0,09 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,15 (s, 9H, O-Si(CH ₃) ₃); 1,45 (d, J 2,2Hz, 2H, CH ₂); 5,30 (t, J 2,2Hz, 1H, CH-O); 7,00-7,50 (m, 5H, C ₆ H ₅).
i	50	110/0,05	1,5008	2220m (C \equiv C); 1600m, 1495m (C ₆ H ₅); 1250F, 835F, 760m (SiMe ₃); 1065F (Si-O-C).	0,05 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃); 0,15 (s, 9H, O-Si(CH ₃) ₃); 3,10 (t, J 2,2Hz, 1H, CH); 4,30 (d, J 2,2Hz, 2H, CH ₂); 7,10 (s, 5H, C ₆ H ₅).

organique est séchée sur K_2CO_3 et distillée sous pression réduite partielle après élimination des solvants. Le produit de la réaction est analysé par CPG à l'aide d'une colonne à remplissage SE 30 et/ou Carbowax.

Réactions effectuées en présence de $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

Au réactif électrophile (5 mmoles) en solution dans CH_2Cl_2 (10 ml), on ajoute à $-60^\circ C$ le catalyseur (2 mmoles) (0,28 g), puis le silane (2 mmoles). On laisse revenir la température du milieu réactionnel à $20^\circ C$ et on maintient l'agitation pendant 1 heure. Le milieu réactionnel est alors traité comme précédemment.

Réactions effectuées en présence de $(nC_4H_9)_4N^+F^-$

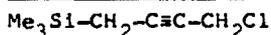
A 8 ml de DMF, on ajoute à $0^\circ C$ 4 mmoles de dérivé carbonyle, 4 mmoles de silane en solution dans 4 mmoles de HMPT, puis 0,2 ml d'une solution 1M de fluorure de tétrabutylammonium dans le THF ; le milieu réactionnel est ensuite maintenu à $0^\circ C$ pendant 2 h. Après traitement par 10 ml de méthanol, le milieu réactionnel est traité comme précédemment.

Remarque. Tous les produits ont été isolés par CPG préparative à l'aide d'une colonne à remplissage SE 30 ou Carbowax. Les produits instables en CPG ont été analysés et isolés par chromatographie sur colonne de silice.

Vinylidène-5 dioxannes-1,3 4

Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des composés 4 obtenus figurent dans le tableau 4 ; ce sont tous des produits nouveaux.

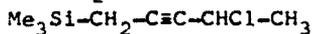
Dérivés chlorés 5



Eb. $75^\circ C/20$ Torr ; $n_D^{20} = 1,4649$.

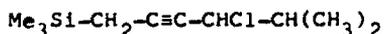
IR (cm^{-1}) : 2225 F (C=C) ; 1250 F, 840F (SiMe₃).

RMN (CCl_4 , δ ppm) : 0,12 (s, 9H, CH₃) ; 1,45 (t, J 2,6 Hz, 2H, CH₂) ; 4,05 (t, 2,6 Hz, 2H, CH₂Cl).



IR (cm^{-1}) : 2250F, 2220m (C=C) ; 1250 F, 845 F, 755 m (SiMe₃).

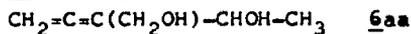
RMN (CCl_4 , δ ppm) : 0,13 (s, 9H, SiMe₃) ; 1,45 (d, J 2,4 Hz, 2H, CH₂) ; 1,65 (d, J 6,5 Hz, 3H, CH₃) ; 4,50 (qt, J 6,5 Hz, J 2,4 Hz, 1H, CH).



IR (cm^{-1}) : 2225 m (C=C) ; 1250 F, 845 F (SiMe₃).

RMN (CCl_4 , δ ppm) : 0,12 (s, 9H, SiMe₃) ; 1,03 (d, J 6 Hz, 6H, CH₃) ; 1,45 (d, J 2,2 Hz, 2H, CH₂) ; 1,70-2,20 (m, 1H, CH) ; 4,20-4,50 (m, 1H, HC-C=C).

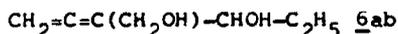
Vinylidène-2 diols-1,3 6



Rdt = 46%.

IR (cm^{-1}) : 3340 F (OH) ; 3060 f, 1960 F, 845 F (CH₂=C=C) ; 1010 F (C-O).

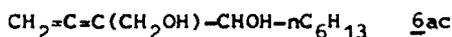
RMN (CCl_4 , δ ppm) : 1,30 (d, 3H, CH₃) ; 3,85-4,40 (m, 5H, CH₂OH, CHOH) ; 4,70-4,95 (m, 2H, CH₂=).



Rdt = 45% ; $n_D^{20} = 1,4954$.

IR (cm^{-1}) : 3340 F (OH) ; 3060f, 1960 F, 845 F (CH₂=C=C) ; 1005 F (C-O).

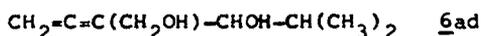
RMN (CCl_4 , δ ppm) : 0,90 (t, 3H, CH₃) ; 1,60 (m, 2H, CH₂) ; 3,75-4,25 (m, 5H, CH₂OH, CHOH) ; 4,70-4,95 (m, 2H, CH₂=).



Rdt = 50%.

IR (cm^{-1}) : 3340 F (OH) ; 3060 f, 1955 F, 840 F (CH₂=C=C) ; 1005 F (C-O).

RMN (CCl_4 , δ ppm) : 0,88 (t, 3H, CH₃) ; 1,05-1,70 (m, 10H, CH₂) ; 3,75-4,40 (m, 5H, CH₂OH, CHOH) ; 4,70-4,95 (m, 2H, CH₂=).



Rdt = 56% ; $n_D^{20} = 1,4910$.

Tableau 4 : Caractéristiques physiques et spectroscopiques des vinylidène-5 di-oxannes-1,3

$\underline{4}$	n_D^{20}	IR (cm^{-1})	RMN (CCl_4 , δ ppm)
$\underline{4aa}$: 1,4760		3060f, 1965F, 850F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1135F, 1110F (C-O).	1,21(d, J 5Hz), 1,25(d, J 6Hz) (6H, CH_3); 3,90-4,45 (m, 3H, CH_2 , CH); 4,45-5,00(m, 3H, O-CH-O, CH_2).
$\underline{4ab}$: 1,4758		3060f, 1965F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1130F, 1090F (C-O).	0,75-1,10(m, 6H, CH_3); 1,30-1,85(m, 4H, CH_2); 3,75- 4,30(m, 3H, CH, CH_2); 4,40(t, J 5Hz, 1H, O-CH-O); 4,60- 4,90(m, 2H, CH_2).
$\underline{4ac}$: 1,4727		3060f, 1965F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1135F, 1105F (C-O).	0,88(t, 6H, CH_3); 1,05-1,65(m, 2OH, CH_2); 3,70-4,55 (m, 4H, CH_2 , OCHO, CHC=); 4,60-4,85(m, 2H, CH_2).
$\underline{4ad}$: 1,4665		3060f, 1965F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1130F, 1090F (C-O).	0,80-1,10(m, 12H, CH_3); 1,55-2,20(m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,75-4,60(m, 4H, CH_2 , OCHO, CHC=); 4,65-4,90(m, 2H, CH_2).
$\underline{4ba}$: 1,4753		3060f, 1965F, 850F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1135F, 1100F (C-O).	1,18(d, J 5Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)$); 1,20(d, 6Hz, 6H, CH_3); 3,90-4,50(m, 2H, CH); 4,55-5,10(m, 3H, OCHO, CH_2).
$\underline{4bb}$: 1,4702		3060f, 1960F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1140F, 1105F (C-O).	0,70-1,10(m, 6H, CH_3CH_2); 1,25(d, J 6Hz, 3H, CH_3); 1,35-1,90(m, 4H, CH_2); 3,70-4,30(m, 2H, CH); 4,47(t, J 5Hz, 1H, OCHO); 4,70-4,95(m, 2H, CH_2).
$\underline{4bc}$: 1,4698		3055f, 1960F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1140F, 1100F (C-O).	0,90(t, 3H, CH_3); 1,05-1,70(m, 23H, CH_3 -CH, CH_2); 3,70-4,35(m, 2H, CH); 4,50(t, J 5Hz, 1H, OCHO); 4,65- 4,95(m, 2H, CH_2).
$\underline{4bd}$: 1,4658		3055f, 1960F, 840F, ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1140F, 1105F (C-O).	0,80-1,05(m, 12H, (CH_3) ₂ CH); 1,25(d, J 6Hz, 3H, CH_3CH); 1,45-2,35(m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,60-4,60(m, 3H, CH); 4,70-4,95(m, 2H, CH_2).
$\underline{4ca}$: 1,4701		3060f, 1960F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1130F, 1110F (C-O).	0,94 et 0,96(d, 6Hz, 6H, (CH_3) ₂ CH); 1,25(d, J 6Hz, 6H, CH_3CH); 1,65-2,30(m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,65-3,90(m, 1H, CH_1Pr); 3,95-4,40(m, 1H, O- CHCH_3); 4,55-5,05(m, 3H, OCHO, CH_2).
$\underline{4cd}$: 1,4599		3060f, 1960F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1125F, 1095F (C-O).	0,75-1,15(m, 18H, (CH_3) ₂ CH); 1,55-2,20(m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,65-3,90(m, 2H, CHO); 4,25(d, J 4,5Hz, 1H, OCHO); 4,70-4,95(m, 2H, CH_2).
$\underline{4da}$: 1,4778		1970m, 830m(CH=C=C); 1125F, 1095F (C-O).	1,22(d, J 6Hz, 3H, CH_3CHO); 1,24(d, J 5Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)$); 1,62 et 1,72(d, J 6Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3,85- 4,50(m, 1H, CHO); 4,20(s, 2H, CH_2O); 4,60(q, J 5Hz, 1H, OCHO); 4,85-5,60(m, 1H, CH=).
$\underline{4db}$: 1,4749		1975m, 830m(CH=C=C); 1125F, 1095F (C-O).	0,70-1,20(m, 6H, CH_3CH_2); 1,30-2,00(m, 4H, CH_2CH_3); 1,60 et 1,70(d, J 6Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3,75-4,10(m, 1H, CHO); 4,19(s, 2H, CH_2O); 4,40(t, J 5Hz, OCHO); 4,90- 5,50(m, 1H, CH=).
$\underline{4dd}$: 1,4705		1975m, 825m(CH=C=C); 1125F, 1095F (C-O).	0,75-1,15(m, 12H, (CH_3) ₂ CH); 1,61 et 1,72(d, J 6Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 1,55-2,15(m, 2, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,65-4,00(m, 1H, CHO); 4,10-4,55(m, 1H, OCHO); 4,20(s élargi, 2H, CH_2O); 4,90-5,35(m, 1H, CH=).
$\underline{4ea}$: 1,4692		1970m, 825m(CH=C=C); 1125F, 1095F (C-O).	0,90(d élargi, 6H, (CH_3) ₂ CH); 1,15(d, J 6Hz, 3H, CH_3CHO); 1,20(d, J 6Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)$); 1,50-2,15 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,60 et 1,72(d, J 6Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3,60-3,90(m, 1H, CH_1Pr); 3,90-4,30(m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{O}$); 4,70(q, J 6Hz, 1H, OCHO); 4,90-5,50(m, 1H, CH=).
$\underline{4eb}$: 1,4668		1970m, 825m(CH=C=C); 1130F, 1105F (C-O).	0,70-1,20(m, 12H, CH_3); 1,30-2,10(m, 5H, CH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,65-1,72(d, J 6Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3,65- 4,05(m, 2H, CHO); 4,45(t, J 4,5Hz, 1H, OCHO); 4,90- 5,40(m, 1H, CH=).

Spectre de masse : m/e 168(M⁺), 139, 111, 52 (interalia).

IR (cm^{-1}) : 3350 F (OH); 3060 f, 1960 F, 845 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1010 F (C-O).

RMN (CCl_4 , δppm) : 0,85(d) et 0,95(d) (6H, CH_3); 1,50-2,10 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,65-4,35 (m, 5H, CH_2OH , CHOH); 4,70-4,95 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$ 6ag

Rdt = 40%.

IR (cm^{-1}) : 3360 F (OH); 3060 f, 1950 F, 845 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

RMN (CCl_4 , δppm) : 1,40 (s, 3H, CH_3); 3,40(s élargi, 2H, OH); 3,55 (s, 2H, CH_2Cl); 4,05-4,35 (m, 2H, CH_2); 4,80-5,00 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

Bibliographie

- (1) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, C. R. Acad. Sci., 1971, 273C, 714.
- (2) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, J. Organometal. Chem., 1972, 39, C44.
- (3) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, J. Organometal. Chem., 1975, 93, 43.
- (4) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 2049.
- (5) A. D. DESPO, S.K. CHIU, T. FLOOD et P. E. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5120.
- (6) R. SCHMID, P.L. HUESMANN et W.S. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5122.
- (7) T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Org. Chem., 1980, 45, 5006.
- (8) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 453.
- (9) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 455.
- (10) J. PORNET et B. RANDRIANOELINA, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 1327.
- (11) J.P. PILLOT, B. BENNETAU, J. DUNOGUES et R. CALAS, Tetrahedron Lett., 1981, p. 3401.
- (12) J. PORNET et N.B. KOLANI, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 3609.
- (13) B. BENNETAU, J.P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, J. C. S. Chem. Comm., 1981, p. 1094.
- (14) J. PORNET, K. JAWORSKI, N.B. KOLANI, D. MESNARD et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1982, 236, 177.
- (15) J. PORNET, D. MESNARD et L. MIGINIAC, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 4083.
- (16) J. PORNET, L. MIGINIAC, K. JAWORSKI et B. RANDRIANOELINA, Organometallics, 1985, 4, 333.
- (17) J. PORNET, D. DAMOUR et L. MIGINIAC, Tetrahedron, 1986, 42, 2017.
- (18) J. PORNET, B. RANDRIANOELINA et L. MIGINIAC, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 651.
- (19) M. GAUDEMAR, Ann. Chim., 1956, [13], 1, 161.
- (20) J.C. MASSON, R. LE QUAN et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. France, 1967, p. 777.
- (21) J.F. NORMANT et H. DESHAYES, Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 2854.
- (22) M. KARILA, M.L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, C. R. Acad. Sci., 1969, 269C, 342.
- (23) L. BRANDSMA et H.D. VERKRUIJSSE, Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- (24) E.J. COREY et B.B. SNIDER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 2549.
- (25) G. MAJETICH, A.M. CASARES, D. CHAPMAN et M. BEHNKE, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 1909.