

Les (triméthylsilyl)bicyclo[n.1.0]-alcènes, nouveaux silylcyclopropanes bicycliques fonctionnels[#]

M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et M. Ahra

Laboratoire de Chimie organique et organométallique, (U.A. 35 CNRS), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)
(Reçu le 17 septembre, 1987)

Résumé. Nous proposons une méthode de synthèse de bicyclo[n.1.0]-alcènes siliciés originaux, de mise en œuvre simple et rapide. Elle permet d'accéder dans de bonnes conditions aux deux isomères *endo* et *exo* monosiliciés ainsi qu'aux analogues *gem*-disiliciés.

Le comportement de ces dérivés vis-à-vis d'acides [HCl, (CH₃COOH)₂BF₃] montre que la taille du grand cycle et la position relative de la double liaison par rapport au cyclopropane, détermine le site de l'attaque électrophile: selon les cas, elle intervient sur la double liaison ou sur le cycle à 3 chaînons. Ces résultats ouvrent des perspectives nouvelles pour la fonctionalisation des cyclènes via la cyclopropanation.

Abstract. A convenient synthesis of new silylbicyclo[n.1.0]-alkenes is reported involving a facile and rapid process and giving both *endo* and *exo* monosilyl isomers as well as *gem*-disilyl derivatives. The behavior of these species towards acids [HCl, (CH₃COOH)₂BF₃] has been investigated. Both the size of the large ring and the double-bond position play a role in the regiochemistry of the electrophilic attack. These results bring to light new perspectives for functionalization of cycloolefins via cyclopropanation.

Introduction

Dans le cadre de nos études sur la préparation et l'utilisation en synthèse de silylcyclopropanes¹, nous avons proposé une voie d'accès compétitive aux (triméthylsilyl)- et bis-(triméthylsilyl)bicyclo[n.1.0]-alcènes^{2,3} présentant l'avantage d'une mise en œuvre plus simple et plus rapide que les méthodes préexistantes et permettant l'obtention, dans le cas des dérivés monosilylés, de l'isomère *endo* en proportion importante. Au vu de l'intérêt en synthèse de ces composés^{2,4}, notamment leur réactivité vis-à-vis des électrophiles, nous avons envisagé l'obtention des analogues insaturés correspondants. Ils devraient constituer d'excellents modèles d'étude par suite de la présence de deux pôles réactionnels: le site silylcyclopropanique et la double liaison dont nous avons fait varier les positions relatives. Nous présentons ici l'ensemble des résultats obtenus dans la synthèse de ces composés, ainsi que le comportement des dérivés monosiliciés vis-à-vis des acides [HCl, (CH₃COOH)₂BF₃].

Résultats et discussion

1 – Synthèse des dérivés siliciés

Nous envisagerons successivement le cas de diènes cycliques conjugués et non conjugués.

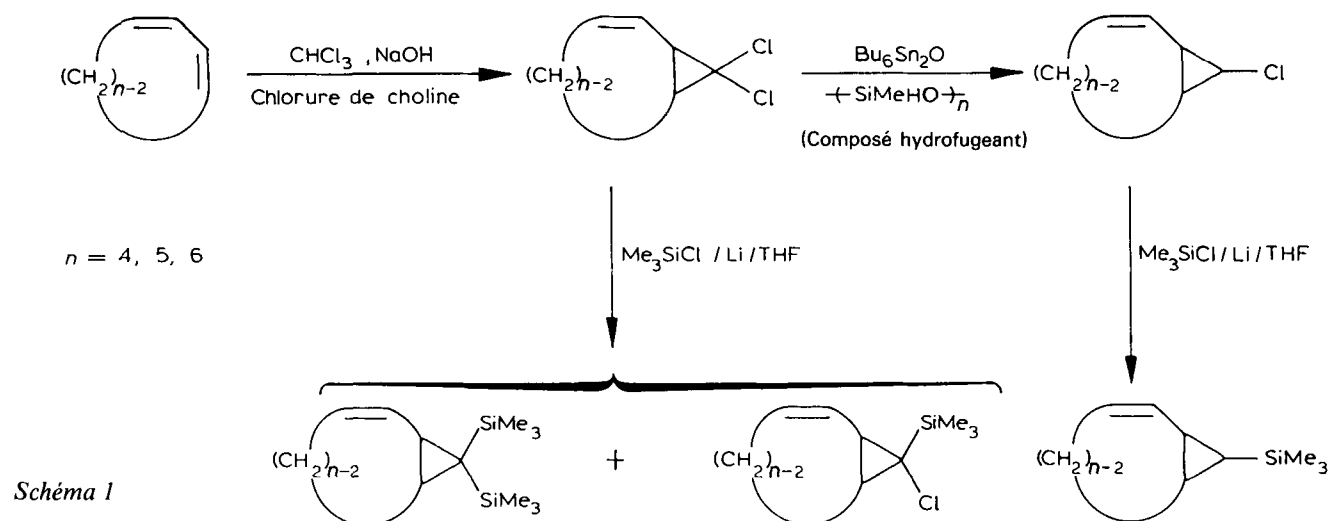
Synthèse à partir de diènes conjugués. La stratégie mise en œuvre est résumée dans le schéma 1 et l'ensemble des résultats dans le Tableau I.

– La dichlorocyclopropanation selon la méthode de Julia et al.⁵ en utilisant le TEBAC comme catalyseur, conduit à un mélange de produits de mono- et de diaddition (prop. ~ 30/70; rdt global 90%). Pour limiter cette dernière, nous avons utilisé le chlorure de choline comme agent de transfert de phase⁶: le rendement global reste voisin de 90% mais le rapport mono/diaddition est alors égal à 94/6.

– La monoréduction par Bu₃SnH^{7,8}, est effectuée par le couple Bu₃SnO/(–MeHSiO–)_n, produits industriels permettant d'engendrer Bu₃SnH in situ⁹. Elle conduit au mélange des deux isomères *endo* et *exo* (prop.: 50/50).

– La silylation est réalisée selon une méthode mise au point au Laboratoire¹⁰ et met en jeu le système Me₃SiCl/Li/THF. A partir des dérivés monochlorés, la réaction est univoque. Le (triméthylsilyl)bicyclo[n.1.0]-alcène ainsi obtenu est tou-

[#] Dedicated to Professor G. J. M. van der Kerk for his outstanding contribution to the development of Organometallic Chemistry on the occasion of his 75th birthday.

Tableau I Synthèse de mono- et de bis(triméthylsilyl)bicyclo[n.1.0]-alcènes^a à structure vinylocyclopropanique.

n	Rendement (%)			
4	80	45	82	85
5	85	42	80	80
6	80	40	85	80

^a Le cyclopentadiène ($n = 5$) a également été envisagé. Malheureusement, si le dérivé dichloré a pu être isolé, mais avec de faibles rendements en raison de réactions parasites dont la dimérisation du cyclopentadiène, sa mono-réduction ne conduit pas au dérivé monochloré attendu mais au chlorobenzène. La silylation du dérivé dichloré n'a pas été étudiée et la mise en œuvre de la méthode d'Olofson²³ pour préparer le dérivé monochloré que nous avions envisagé d'obtenir à partir du cyclopentadiène, n'a pas été couronnée de succès, toujours en raison de la grande réactivité du cyclopentadiène sur lui-même.

jours constitué des deux isomères *endo* et *exo* dans des proportions voisines.

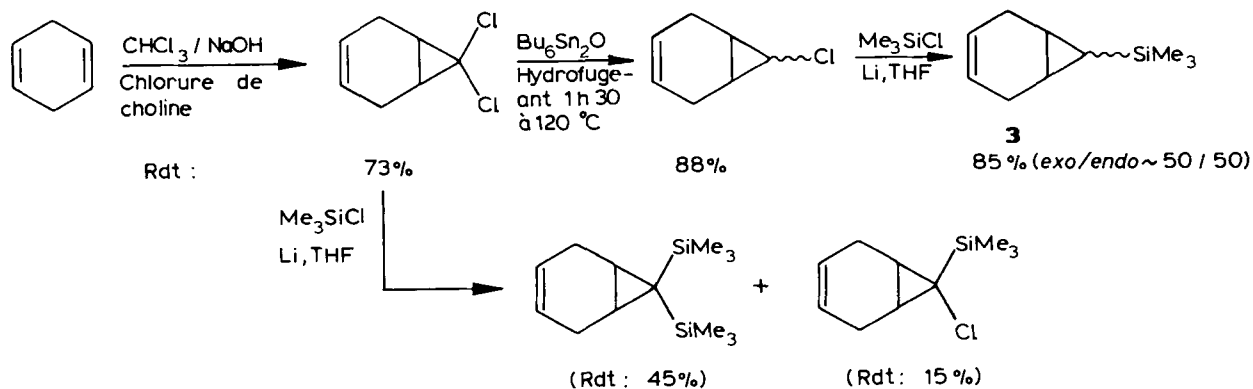
Par contre, avec les dérivés dichlorés, nous avons isolé à côté du produit de disilylation normalement attendu, des composés résultant de la silylation d'un seul atome de chlore (rdt 10 à 15%). Une étude par RMN du silicium 29 nous a permis de montrer que le groupe silyle était en position *exo*¹¹. Des (triméthylsilyl)cyclopropanes α -chlorés avaient déjà été synthétisés par des voies de mise en œuvre

plus difficiles¹². Ces molécules sont des précurseurs des anions correspondants et constituent d'intéressants intermédiaires de synthèse¹⁴. L'étude de l'optimisation de leur préparation est en cours.

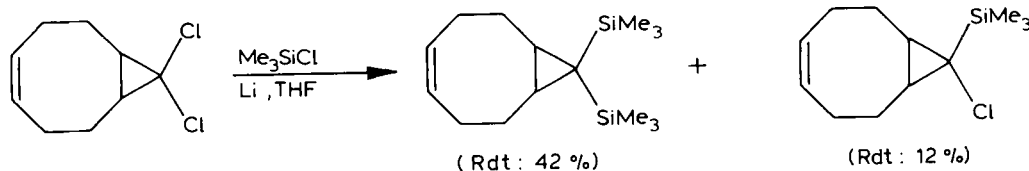
Tous les dérivés siliciés ainsi obtenus sont originaux.

Synthèse à partir de diènes non conjugués.

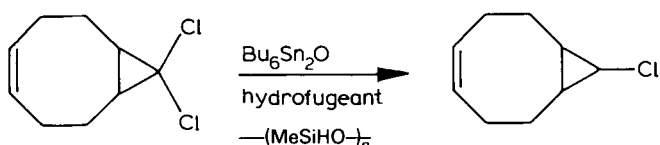
– A partir du cyclohexadiène-1,4, les résultats sont comparables aux précédents:



– A partir du cyclooctadiène-1,5, nous n'avons pas rencontré de problème particulier pour l'obtention du dérivé disilicié :

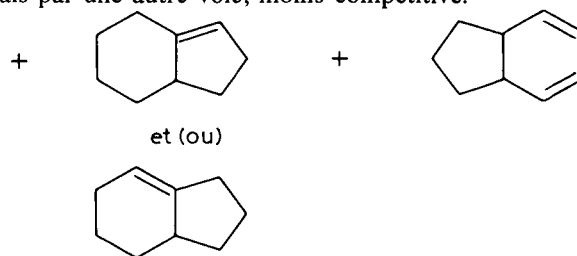


Par contre, la réduction par $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}/(-\text{MeHSiO}-)_n$ ne fournit que de très faibles quantités de dérivé monochloré attendu :

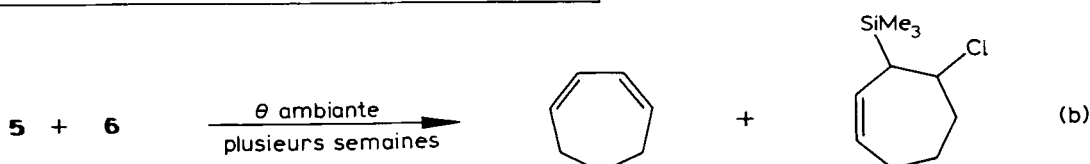
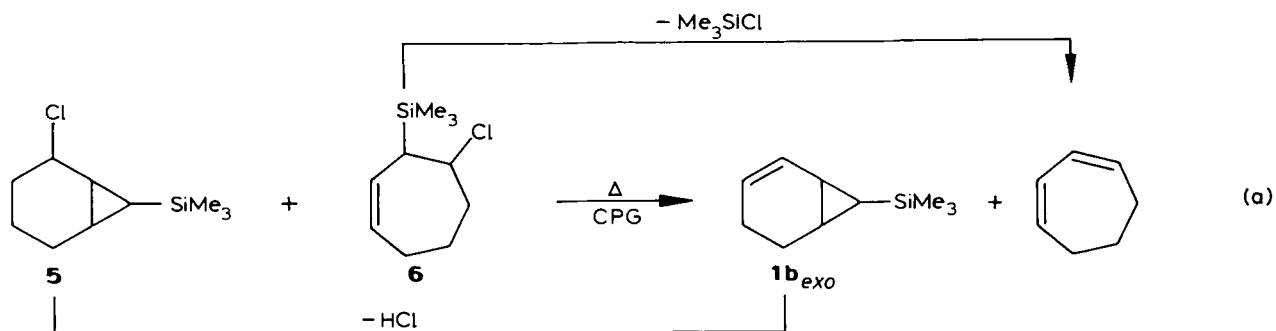
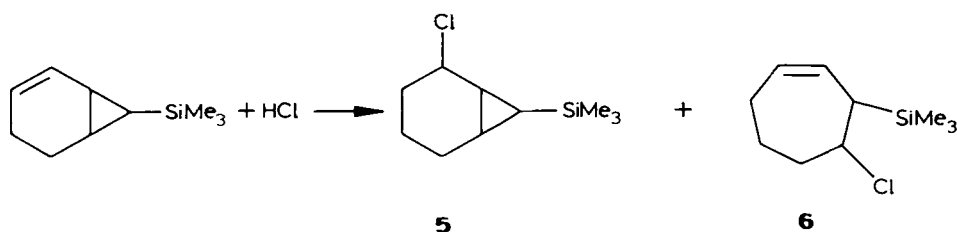
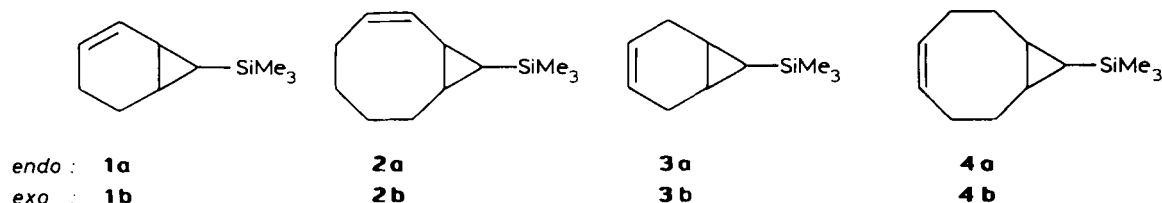
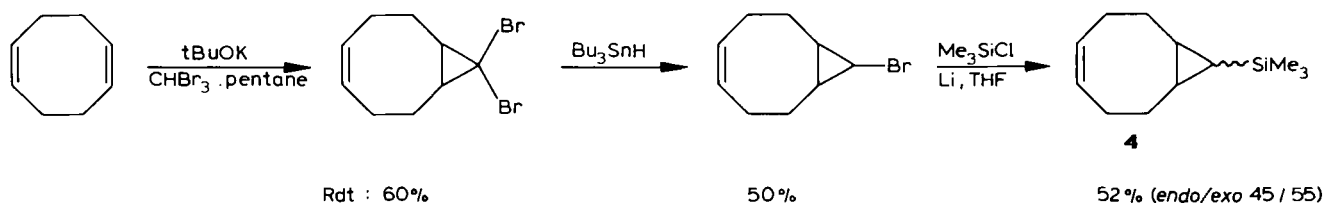


Le rendement relativement faible de la réaction de silylation (52%) est en accord avec des observations faites au Laboratoire, indiquant que les dérivés chlorés donnaient, par

silylation, de meilleurs rendements que leurs homologues bromés². Notons que le dérivé monosilicié du cyclooctadiène-1,5 avait déjà été préparé par Paquette et al.¹⁷ mais par une autre voie, moins compétitive.



Pour préparer le dérivé cyclopropanique bicyclique monosilicié, nous sommes partis du dérivé bromé¹⁵ dont la réduction a été effectuée selon¹⁶ :



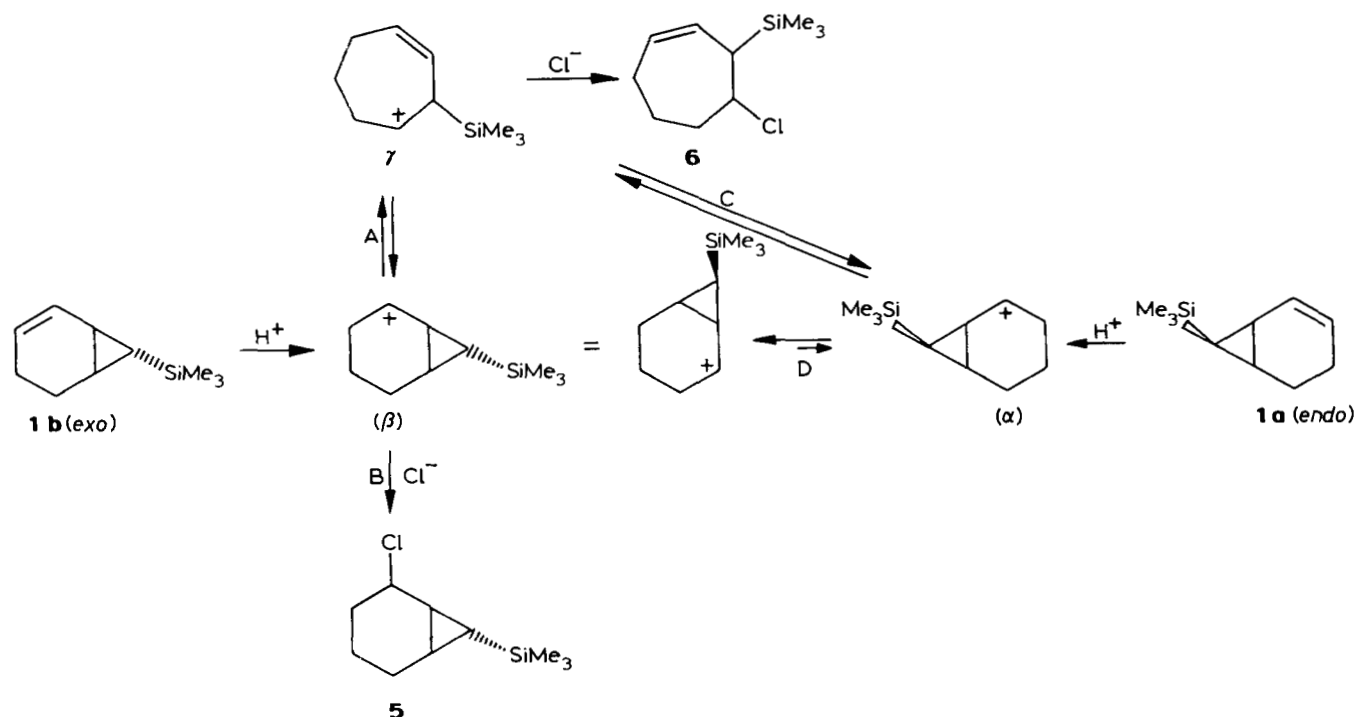


Schéma 2

2 - Réactivité électrophile des (triméthylsilyl)bicyclo[n.1.0]-alcènes

Nous avons recherché l'influence de la taille du grand cycle (valeur de n) et de la position de la double liaison sur la réactivité du cycle à 3 chaînons. Les dérivés **1-4** ont été soumis à l'action d'HCl gaz et du complexe $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{BF}_3$.

La réaction est suivie par RMN ^1H ce qui permet de vérifier la non-apparition de Me_3SiCl (singulet à 0,45 ppm): il n'y a donc pas de substitution du groupe SiMe_3 comparable à celle observée avec d'autres modèles³.

Nous avons tenté de séparer les constituants du mélange réactionnel par CPG: contrairement à notre attente, nous n'avons pas isolé **5** et **6** mais du cycloheptadiène-1,3 et **1b** (*exo*) provenant de leur décomposition: il intervient donc sur la colonne de chromatographie (DC 410 à 150°C) une décomposition (a) (v. page précédente).

De plus, le mélange **5** + **6** abandonné pendant 3 semaines à température ambiante (en solution dans CDCl_3), évolue lentement vers **6** + cycloheptadiène avec formation de Me_3SiCl selon (b) (v. page précédente).

L'ensemble de ces constatations nous amène à conclure que:

– (a) et (b) procèdent selon des mécanismes différents,

- **6** est thermiquement plus stable que **5**,
- **5** peut évoluer, selon les conditions, vers le cycloheptadiène par perte de Me_3SiCl , (à température ambiante) ou vers **1b** par perte de HCl (en CPG).

L'interprétation suivante (Schéma 2) rend compte de ces résultats. Elle est fondée sur l'équilibre entre les formes (α) ou (β) et (γ) qui est en accord avec les données de la littérature relative aux carbocations cyclopropylcarbinyliques¹⁸. Elle montre que l'attaque électrophile s'effectue régio-spécifiquement sur la double liaison.

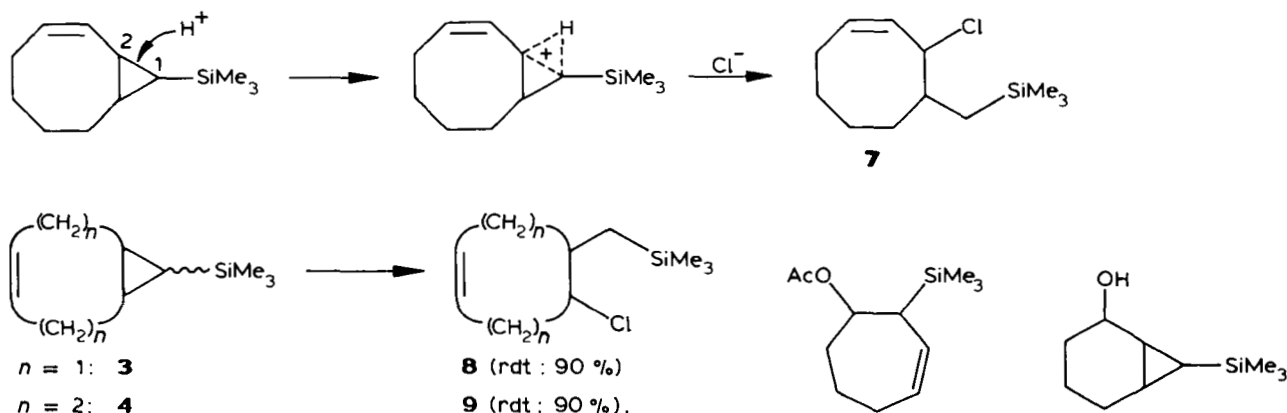
– Au contraire, l'action d'HCl sur **2a** et **2b** n'affecte que le noyau cyclopropanique.

Les expériences de double irradiation réalisées en RMN ^1H et les déplacements chimiques observés démontrent sans ambiguïté la structure de **7**.

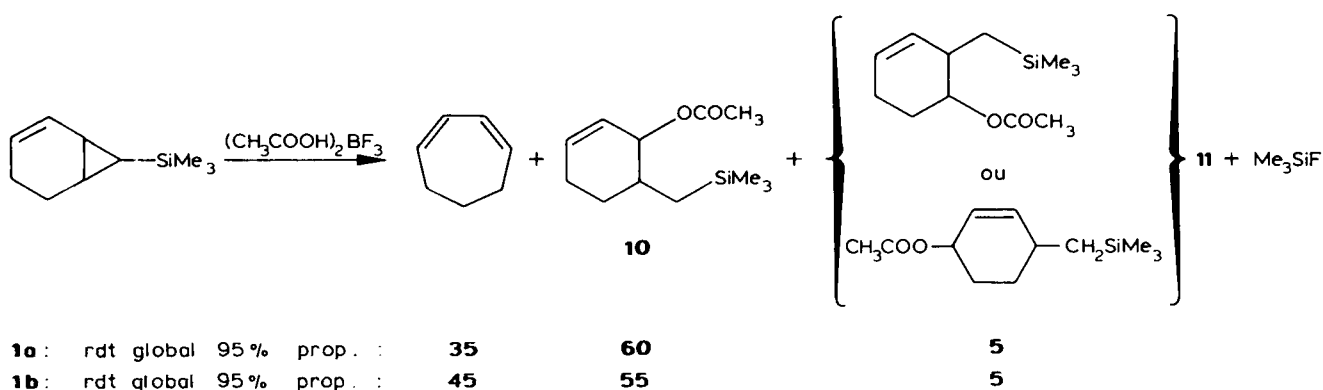
La taille du grand cycle joue donc un rôle primordial sur l'orientation de la réaction.

Dans les mêmes conditions **3** (a ou b) et **4** (a ou b) ont un comportement semblable vis-à-vis d'HCl gazeux. Seul le cycle à 3 chaînons réagit conduisant à **8** et **9**:

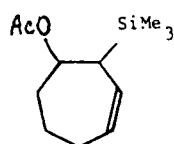
Action du complexe $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{BF}_3$. **1a** ou **1b**, dans CCl_4 à 0°C, donnent lieu à la formation de Me_3SiF à côté de polymères. Pour éviter ou du moins limiter la formation de ces derniers, nous avons opéré dans l'acide acétique et isolé



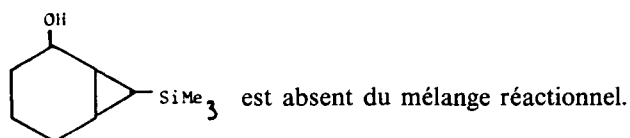
10 et **11** à côté de cycloheptadiène et de Me_3SiF toujours présent:



11, formé en très faibles proportions, n'a pas été isolé à l'état pur et sa structure n'est pas établie avec une absolue certitude. Notons que le composé de formule:



décrit par Magnus et al.¹⁹, qui l'avaient obtenu à partir de



Tous les produits isolés semblent résulter d'une attaque du cyclopropane conduisant à la substitution du groupe SiMe_3 (formation de Me_3SiF et de norcaradiène qui s'isomérisé dans le milieu) et à l'ouverture du cycle à 3 chaînons (**10** et **11**) (Schéma 3):

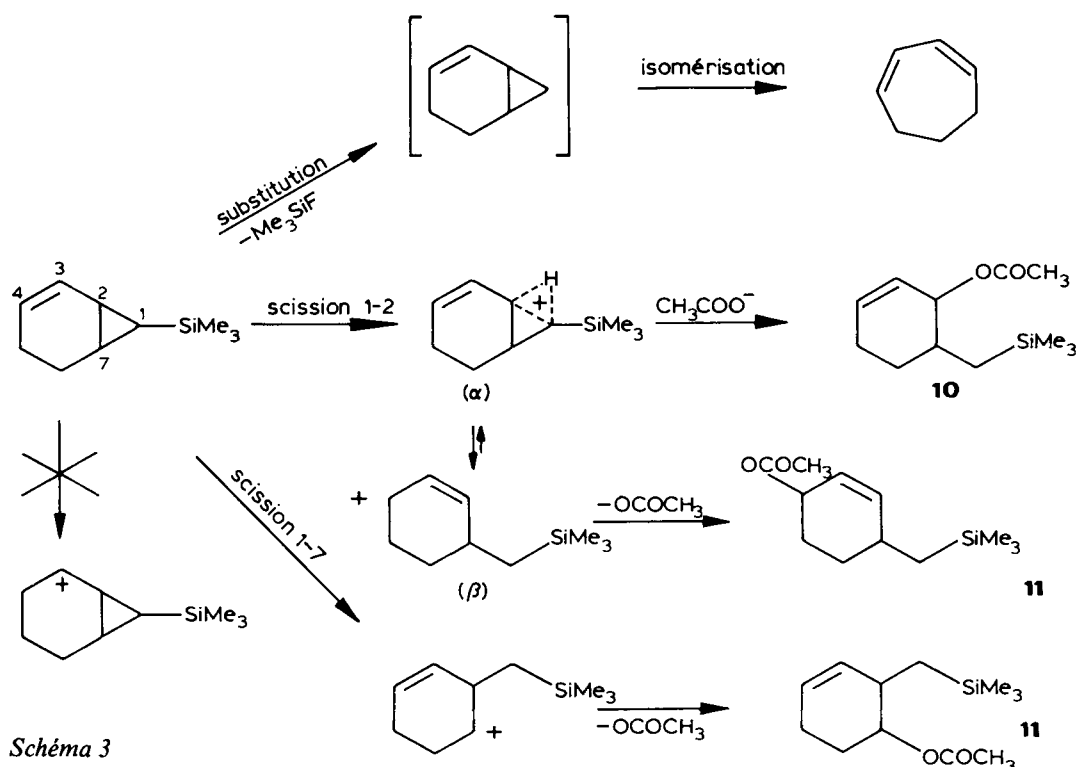
De la même manière avec **3a** et **3b** seul le cyclopropane réagit conduisant à **12** à côté de Me_3SiF et de cycloheptadiène:

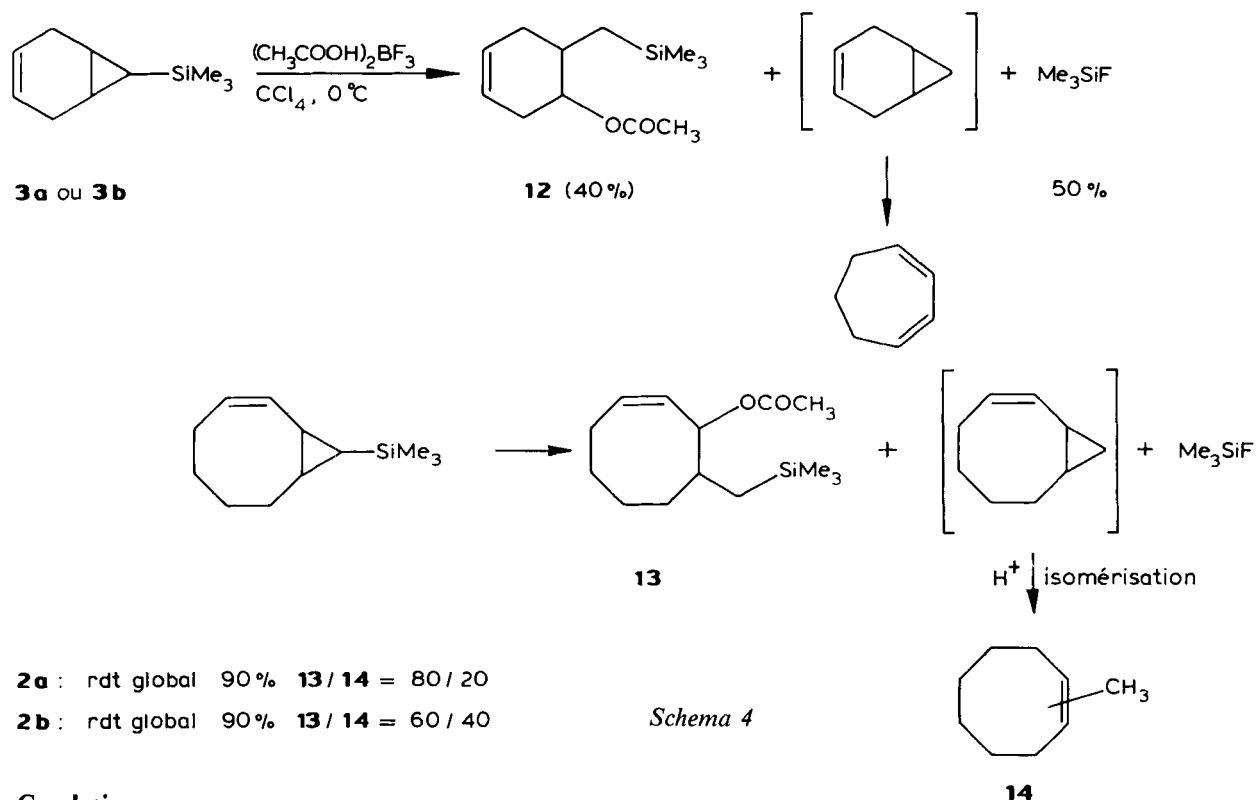
En ce qui concerne **2a** ou **2b**, nous avons pu utiliser CCl_4 comme solvant car il n'apparaît pas une proportion importante de polymères. Le schéma 4 résume les résultats.

14 est constitué de deux isomères dont l'un est de très loin majoritaire ($\sim 95/5$). Le mélange de méthylcyclooctadiènes isomères, qui n'a pas été identifié avec une absolue certitude, est accompagné de la formation concomitante d'une même proportion de Me_3SiF . Comme pour **1a** ou **1b**, la substitution de SiMe_3 par H^+ et l'ouverture en 1,2 du cycle à trois chaînons expliquent les résultats observés qui, globalement, ne mettent en jeu que le cycle à 3 chaînons.

4a et **4b** conduisent à une réaction de même type mais on observe ici un réarrangement de squelette fréquent avec les dérivés à 8 chaînons¹⁷.

Comme précédemment, la désilylation et l'ouverture en 1,2 du cycle à trois chaînons interprètent le résultat observé (Schéma 5).

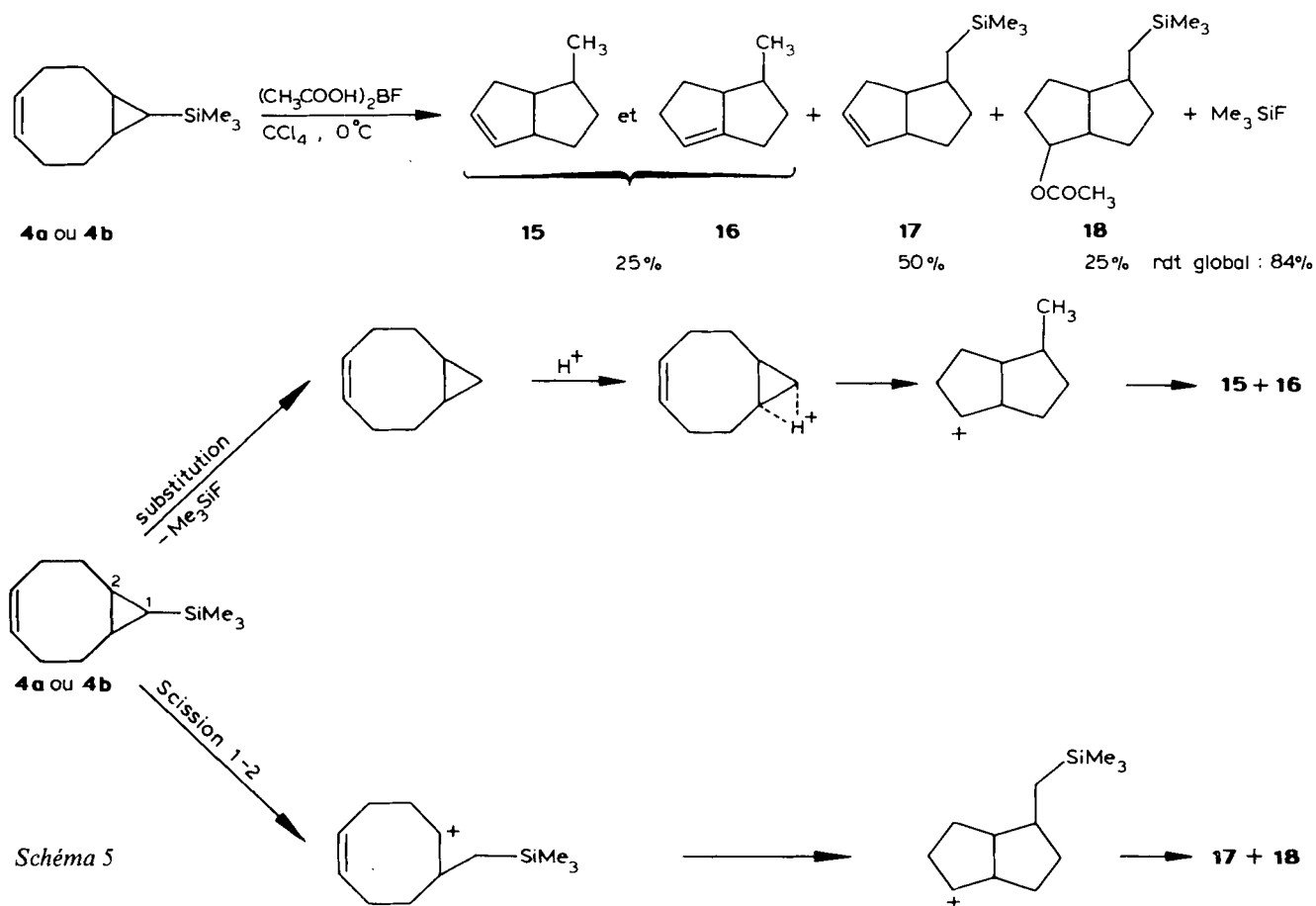




Conclusion

Nous avons isolé des bicyclo[*n*.1.0]-alcènes mono- ou disiliciés originaux à partir de diènes cycliques conjugués ou non conjugués. La synthèse que nous proposons est rapide et simple de mise en œuvre et permet dans le cas de dérivés monosiliciés d'accéder aussi bien à l'isomère *endo* qu'à l'isomère *exo*. Ils réagissent avec les acides et nous avons montré que la taille du cycle et la position de la double liaison déterminent l'orientation de la réaction.

A une exception près (action d'HCl sur **1**), le cyclopropane silicié s'est toujours révélé plus réactif que la double liaison. Le groupe silyle guide la réaction et oriente l'attaque électrophile sur le carbone auquel il est lié. Une étude par spectrométrie de vibration²⁰ réalisée sur ces composés a montré que seul le dérivé **1** semblait donner lieu à l'établissement d'une conjugaison entre le cycle à 3 chaînons et la double liaison. Elle augmenterait la densité électronique de cette dernière et pourrait expliquer le comportement de **1** vis-à-vis d'HCl.



L'ensemble de ce travail montre qu'il est possible d'utiliser les bicyclo $[n.1.0]$ -alcènes siliés pour accéder à des cyclènes mono- ou difonctionnels. Nous poursuivons nos recherches, notamment en ce qui concerne l'acétylation de ces modèles.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457 à réseau ($400\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) entre deux plaques de NaCl. Nous avons parfois utilisé le couplage chromatographie en phase gazeuse (CPG) – spectrométrie de masse pour étudier les mélanges réactionnels. En RMN, nous avons utilisé les appareils suivants: RMN ^1H : Varian A 60 A ou Perkin-Elmer Hitachi R 24 fonctionnant à 60 MHz, Bruker WH 90 (90 MHz) ou WH 250 (250 MHz). Sauf indication contraire, les déplacements chimiques sont donnés en δ (ppm), le solvant est CCl_4 avec, comme référence interne, CHCl_3 positionné de telle manière qu'une addition de Me_4Si situe le signal ^1H , ^{13}C ou ^{29}Si de ce composé à $\delta = 0$. Nous utiliserons les abréviations classiques s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet. Les valeurs indiquent le centre du signal. Les études par CPG ont été réalisées sur appareil Intersmat IGC 15 à catharomètre (gaz vecteur: hélium) avec des colonnes silicones SE 30 à 15% ($\varnothing = 1/8$ de pouce, $l = 2$ m) ou 10% ($l = 3$ m) DC 410 ($\varnothing = 1/8$ de pouce, $l = 2$ m); sur appareil F & M à catharomètre (He) avec des colonnes QF₁ à 10% sur Chromosorb P ($\varnothing = 1/4$ de pouce, $l = 2$ m); sur appareil Intersmat (He) avec des colonnes Carbowax 20 M à 5% et OV 225 à 5% sur Chromosorb P ($\varnothing = 1/8$ de pouce, $l = 3$ m).

Les points d'ébullition ne sont pas corrigés. Les produits nouveaux donnent une microanalyse satisfaisante (C, H et éventuellement Si et Cl).

1 – Réactions de dichlorocyclopropanation

On dissout 0,15 M de diène dans 100 ml de CHCl_3 , puis on ajoute ce mélange à 20 g (0,5 M) de soude en poudre et 0,75 mM de

chlorure de choline placés dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant ascendant; l'ensemble est vigoureusement agité. La réaction est parfois exothermique et il est nécessaire de refroidir extérieurement avec de la glace. En fin de réaction, la soude est éliminée par filtration et lavée avec 2 fois 50 ml de chloroforme. Le solvant est évaporé et le résidu est distillé. Tous les dérivés dichlorés ont été obtenus de la sorte. Dans le cas du cyclohexadiène-1,3 et du cyclooctadiène-1,3 ils sont identiques à ceux précédemment préparés²¹. Le dérivé dichloré correspondant à $n = 5$ (à partir du cycloheptadiène-1,3) possède les caractéristiques suivantes: E_{b30} : $101\text{--}102^\circ\text{C}$, RMN ^1H : un signal large centré à 5,5 (2H éthyléniques) et deux massifs centrés respectivement à 1,4 et 1,9 (8H du cycle). Le dérivé dichloré correspondant $n = 3$ (dérivé du cyclopentadiène) présente aussi, en RMN ^1H un signal large à 5,9 (2H éthyléniques) et un multiplet très large entre 1,60 et 2,45 (4H du cycle).

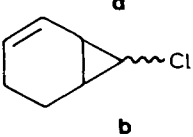
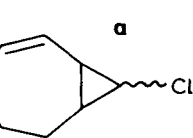
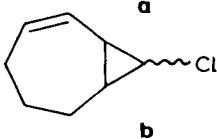
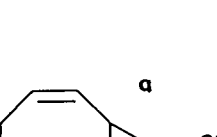
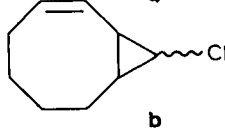
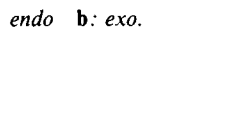
En ce qui concerne les dérivés dihalogénés issus de cyclodiènes non conjugués, le dérivé dichlorocyclopropanique issu du cyclohexadiène-1,4 possède un signal large centré à 5,5 (2H éthyléniques) et deux autres multiplets centrés à 2,16 (4H du cycle) et 1,70 (2H cyclopropaniques), [Raman $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1669 cm^{-1}]. Le dérivé dibromé issu du cyclooctadiène-1,5, préparé selon Skattebøl¹⁵ possède les caractéristiques données par cet auteur.

2 – Réactions de monodéshalogénation

La réaction est conduite à la rampe à vide sous atmosphère d'argon: dans un ballon à tubulure latérale, on introduit 0,2 mole de dérivé dichloré et 18 g d'hydrogénosilane puis on additionne, goutte à goutte, 67,2 g $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ (durée 1 h; réaction légèrement exothermique). Le mélange est ensuite chauffé pendant 2 h à 130°C . Enfin, on distille sous pression réduite (25 mmHg) les produits «légers» de la réaction constitués du dérivé monochloré et du substrat dichloré n'ayant pas réagi.

Les caractéristiques physico-chimiques des nouveaux dérivés obtenus sont rassemblées dans le Tableau II. Celles du bromo-9 bicyclo[6.1.0]nonène-4 sont compatibles avec les données de la littérature¹⁶.

Tableau II

Composé ^a	E_{b30} ($^\circ\text{C}$)	RMN (^1H) δ (ppm)
	73	1 massif à 1,55 et 1 signal large à 1,85 (6H) (H du cycle); 1 t à 3,3, J 7 Hz (CHCl); 1 signal large à 5,8 (2H) (H éthyléniques).
	72	1 massif à 1,4 et 1 signal large à 1,95 (6H) (H du cycle); 1 signal large à 2,9 (1H) (CHCl) 1 massif à 5,75 (2H), (H éthyléniques).
	79	1 m à 5,45 (2H) (H éthyléniques); 1 t à 3,2 J 7 Hz (1H) (CHCl); 1 massif à 2,1 (8H) (H du cycle).
	78	1 m à 5,45 (2H) (H éthyléniques); 1 t à 2,6 J 3 Hz (1H) (CHCl); 1 massif centré à 2,1 (8H) (H du cycle).
	86	1 massif à 1,7 (10H) (H du cycle), 1 t à 3,2 J 7 Hz (1H) (CHCl); 1 t centré à 5,65 (1H), (H éthylénique); 1 massif centré à 5,85H (1H), (H éthylénique).
	85	1 massif à 1,6 (10H) (H du cycle); 1 t à 2,4 J 3 Hz (1H); 1 t centré à 5,45 (1H) (H éthylénique); 1 massif centré à 5,8 (1H) (H éthylénique).

^a a: endo b: exo.

Tableau III

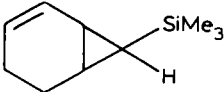
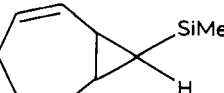
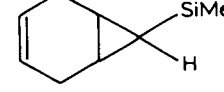
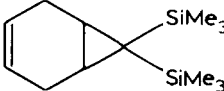
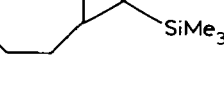
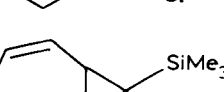
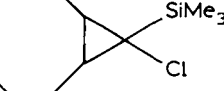
Composé ^a	Eb ³⁰ (°C)	RMN (¹ H) δ (ppm)
 1a	88-89	1 s à 0,0 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 1,5 (2H); 1 massif centré à 1,9 (5H) (H du cycle); 1 m centré à 5,75 (2H) (H éthyléniques).
 1b	85-86	1 s à -0,1 (9H) (SiMe ₃); 1 massif centré à 1,16 (2H); 1 massif centré à 1,8 (5H) (H du cycle); 2 massifs centrés respectivement à 5,4 et à 5,95 (2H) (H éthyléniques).
 2a	104-105	1 s à 0,03 (9H) (SiMe ₃); 3 massifs successifs à 1,13, 2,55 et 2,1 (9H) (H du cycle); 1 m centré à 5,6 (2H) (H éthyléniques).
 2b	98-99	1 s à -0,1 (9H) (SiMe ₃); 3 massifs à 1,2, 2,55 et 2,1 (9H) (H du cycle); 1 m centré à 5,5 (2H) (H éthyléniques).
 3a	113-114	1 s à 0,1 (9H) (SiMe ₃); 1 massif centré à 1,8 (11H) (H du cycle); 1 signal large centré à 5,53 (2H) (H éthyléniques).
 3b	110-111	1 s à -0,06 (9H) (SiMe ₃); 1 massif centré à 1,7 (11H) (H du cycle); 1 signal large centré à 5,43 (2H) (H éthyléniques).
 4a	86-87	1 s à 0,0 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 1,3 (2H) (H cyclopropaniques); 1 signal large à 2,33 (4H) (H du cycle); 1 signal large à 5,5 (2H) (H éthyléniques).
 4b	84-85	1 s à -0,1 (9H) (SiMe ₃ , <i>exo</i>); 1 m à 0,9 (2H) (H cyclopropaniques); 1 signal large à 2,33 (4H) (H du cycle); 1 signal large à 5,5 (2H) (H éthyléniques).
 5a	113-115	1 s à 0,05 (9H) (SiMe ₃); 3 massifs centrés respectivement à 0,9; 1,45 et 2,3 (10H) (H du cycle); 1 m centré à 5,7 (2H) (H éthyléniques).
 6a	110-111	1 s à -0,05 (9H) (SiMe ₃); 3 massifs centrés respectivement à 0,9; 1,45 et 2,3 (10H) (H du cycle); 1 m centré à 5,7 (2H) (H éthyléniques).
 6b	101	1 s à 0,03 (9H) (SiMe ₃ , <i>exo</i>); 1 s à 0,12 (9H) (SiMe ₃ , <i>endo</i>); 1 massif centré à 1,35 (2H); 1 massif centré à 2 (4H) (H du cycle); 1 m à 5,9 (2H) (H éthyléniques).
 7a	119	1 s à -0,06 (9H) (SiMe ₃ , <i>exo</i>); 1 s à 0,06 (9H) (SiMe ₃ , <i>endo</i>); 1 massif centré à 0,7 (8H) (H du cycle); 1 série de m centré à 6,65 (2H) (H éthyléniques).
7b	138	1 s à 0,15 (9H) (SiMe ₃); 1 s à -0,05 (9H) (SiMe ₃); 1 massif centré à 1,85 (10H) (H du cycle); 1 m centré à 5,6 (2H) (H éthyléniques).
8a	99	1 s à 0,06 (9H) (SiMe ₃ , <i>exo</i>); 1 s à +0,08 (9H) (SiMe ₃ , <i>endo</i>); 1 massif à 1,13 (2H) (H cyclopropaniques); 1 massif à 2,3 (4H) (H du cycle); 1 signal large à 5,5 (2H) (H éthyléniques).
8b	135	1 s à -0,05 (9H) (SiMe ₃ , <i>exo</i>); 1 s à 0,13 (9H) (SiMe ₃ , <i>endo</i>); 1 massif à 1,1 (2H) (H cyclopropaniques); 1 massif à 2,1 (8H) (H du cycle); 1 massif à 5,65 (2H) (H éthyléniques).
9a	94	1 s à 0,05 (9H) (SiMe ₃); 1 massif à 1,3 (2H) (H cyclopropaniques); 1 signal large à 2 (4H) (H du cycle); 1 signal large à 5,75 (2H) (H éthyléniques).
9b	-	1 s à 0,0 (9H) (SiMe ₃); 1 massif à 1,7 (8H) (H du cycle); 1 m à 5,8 (2H) (H éthyléniques).
9c	127	1 s à 0,1 (9H) (SiMe ₃); 1 massif à 1,7 (10H) (H du cycle); 2 signaux larges à 5,3 et 5,5 (1H) (H éthyléniques); 1 massif à 5,85 (1H) (H éthyléniques).

Tableau III (cont.)

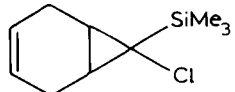
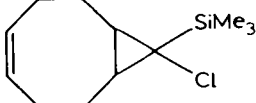
Composé ^a	Eb ³⁰ (°C)	RMN (¹ H) δ (ppm)
	92	1 s à 0,07 (9H) (SiMe ₃); 1 massif à 1,1 (2H) (H cyclopropaniques), 1 m à 2,2 (4H) (H du cycle); 1 signal large à 5,6 (2H) (H éthyléniques).
	126	1 s à 0,13 (9H) (SiMe ₃); 1 massif à 1 (2H) (H cyclopropaniques); 1 massif à 2 (8H) (H du cycle); 1 massif à 5,65 (2H) (H éthyléniques).

Tableau IV

Composé	IR v(cm ⁻¹) Bandes caractéristiques	RMN(¹ H) δ (ppm)
5	1255-850	1 s à 0,15 (9H) (SiMe ₃); 1 massif centré à 1,7 (9H) (H du cycle); 1 massif centré à 4,2 (1H) (CHCl).
6	1640-1255-850	1 s à 0,06 (9H) (SiMe ₃); 1 massif centré à 2 (7H) (H du cycle); 1 massif centré à 4,5 (1H) (CHCl); 1 m à 5,85 (2H) (H éthyléniques).
7	1630-1255-850	1 s à 0,0 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 0,6 (2H) (CH ₂ -Si); 1 massif centré à 1,7 (9H) (H du cycle); 1 m centré à 4,5 (1H) (CHCl); 1 m centré à 5,6 (2H) (H éthyléniques).
8	1250-855	1 s à 0,03 (9H) (SiMe ₃); partie A d'un spectre ABC (CH ₂ -Si) à 0,5 (1H); partie BC à 1,1 (2H); 1 m entre 1,8 et 2,4 (4H) (H du cycle); 1 massif à 3,75 (1H) (CHCl); 1 signal large à 5,6 (2H) (H éthyléniques).
9	1255-845	1 s à 0,0 (9H) (SiMe ₃); partie A d'un spectre ABC (CH ₂ -SiMe ₃) à 0,5 (1H); 1 m entre 1 et 2,8 (10H) (H du cycle); 1 massif à 4,1 (1H) (CHCl); 1 massif à 5,7 (2H) (H éthyléniques).

3 - Silylation des dérivés chlorés

La silylation des dérivés monochlorés et la silylation totale des dérivés dichlorés a été conduite, à 0-5°C selon le protocole opératoire mis au point au Laboratoire¹⁰. Dans le cas des dérivés dichlorés, la silylation totale s'accompagne de la formation de 10 à 15% de dérivés α-chloro siliciés. Les caractéristiques physico-

chimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau III. Leurs spectres IR et Raman sont décrits dans la référence 20. L'attribution *endo* ou *exo* a été faite par RMN²⁹Si¹¹. De plus, en CPG sur colonne SE 30, les isomères *exo* ont toujours un temps de rétention plus faible que les *endo*.

Tableau V

Composé	IR v(cm ⁻¹) Bandes caractéristiques	RMN (¹ H) δ (ppm)
10	1725-1650-1250 850	1 s à -0,07 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 0,6 (2H) (CH ₂ -Si); 1 massif centré à 1,65 (5H) (H du cycle); 1 s à 1,95 (3H) (CH ₃ CO); 1 massif centré à 4,8 (1H) (H au pied de l'acétate); 1 signal large à 5,75 (2H) (H éthyléniques).
11	1740-1650-1250 850	1 s à 0,0 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 0,66 (2H) (CH ₂ -Si); 1 m centré à 1,6 (5H) (H du cycle); 1 s à 1,95 (3H) (CH ₃ -CO); 1 m centré à 5,1 (1H) (H au pied de l'acétate); 1 massif centré à 5,65 (2H) (H éthyléniques).
12	1730-1650-1240 850	1 s à -0,13 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 0,5 (2H) (CH ₂ -Si); 1 m à 1,75 (5H) (H du cycle); 1 s à 1,95 (3H) (CH ₃ CO); 1 massif centré à 4,5 (1H) (H au pied de l'acétate); 1 signal à 5,4 (2H) (H éthyléniques).
13	1740-1650-1250 855	1 s à 0,07 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 0,65 (2H) (CH ₂ -Si); 1 massif centré à 1,6 (9H) (H du cycle); 1 s à 2,04 (3H) (CH ₃ CO); 1 massif centré à 5,4 (3H) (2H éthyléniques + H au pied de l'acétate).
17	3020-1625-1240 850	1 s à -0,18 (9H) (SiMe ₃); 1 m à 0,6 (2H) (CH ₂ -Si); 2 massifs centrés respectivement à 1,33 et 2,1 (9H) (H du cycle); 1 signal large à 5,5 (2H) (H éthyléniques).
18	1720-1255-845	1 s à -0,2 (9H) (SiMe ₃); partie AB d'un spectre ABC (CH ₂ -Si): δ _A ≈ 0,46; δ _B à 0,40; J _{AB} 14,7 Hz; J _{AC} 8,0 Hz et J _{BC} 6,35 Hz; 1 m entre 1,1 et 2,0 (11H) (H du cycle); 1 s à 2,03 (3H) (CH ₃ -CO); 1 signal large à 4,7 (1H) (H au pied de l'acétate).

4 - Protolyse par HCl gazeux

Dans une solution de 1 g de dérivé silicié à étudier dans 10 cm³ de CCl₄, maintenue à 0°C, on fait barboter le gaz chlorhydrique. La réaction est suivie en RMN ¹H. Lorsque tout le produit de départ a disparu, la phase organique est lavée avec une solution saturée de NaHCO₃, puis à l'eau et séchée sur Na₂SO₄. Après élimination du solvant, les produits sont purifiés par chromatographie préparative (CPG) ou par distillation.

La durée des réactions et les rendements sont précisés dans la partie Résultats et Discussion. Les caractéristiques physico-chimiques des produits 5-9 sont données dans le Tableau IV. Le cycloheptadiène-1,3 a été identifié par comparaison à un échantillon de référence.

Comme les autres dérivés siliciés, les produits 5-9 possèdent les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe₃ à 750, 840 et 1250 cm⁻¹.

5 - Action du complexe (CH₃COOH)₂BF₃

A une solution de 0,01 mole de substrat dans 10 cm³ de CCl₄ ou CH₃COOH maintenue à 0°C, on additionne à l'aide d'une seringue, 0,005 mole du complexe (CH₃COOH)₂BF₃ (produit commercial). Les réactifs sont laissés en contact pendant 3 heures, puis le mélange réactionnel est versé sur un mélange eau glacée/éther. La phase organique est extraite à l'éther puis lavée et neutralisée avec une solution de bicarbonate de sodium. Après séchage sur Na₂SO₄, le solvant est distillé et la purification est complétée par chromatographie préparative (colonne DC 410).

Les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau V.

Références

- ¹ M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Synthesis* 737 (1976).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.* 1197 (1976).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Chem. Res.* 6 (1979).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.* 2, 2883 (1981).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Can. J. Chem.* **59**, 802 (1981).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.* **97**, 31 (1975).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.* **18**, 285 (1979).
- M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Can. J. Chem.* **58**, 291 (1980).
- ² M. Laguerre, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *Tetrahedron* **37**, 1161 (1981).
- ³ M. Ahra, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem.* **271**, 15 (1984).
- M. Grignon-Dubois et M. Ahra, *J. Organometal. Chem.* **280**, 313 (1985); *ibid.* *Bull. Soc. Chim. Fr.* 820 (1985).
- ⁴ L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **86**, 733 (1986).
- ⁵ S. Julia et A. Ginebreda, *Synthesis* 682 (1977).
- ⁶ T. Hiyama, H. Sawouda, M. Tsukanaka et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 3073 (1975).
- ⁷ G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes et J. G. A. Luijten, *Pure Appl. Chem.* **7**, 365 (1957).
- ⁸ D. Seyferth, H. Yamazaki et D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963).
- B. Martel et J. M. Hiriart, *Synthesis* 201 (1972).
- ⁹ J. Lipowitz et S. A. Bowman, *J. Org. Chem.* **38**, 162 (1973).
- ¹⁰ M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.* **112**, 49 (1976).
- ¹¹ M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, B. Barbe et M. Pétraud, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- ¹² D. Seyferth et E. M. Hanson, *J. Organometal. Chem.* **27**, 19 (1971) et réf. citées.
- D. Seyferth, R. L. Lambert Jr. et M. Massol, *J. Organometal. Chem.* **88**, 255 (1975).
- ¹³ N. Shimizu et Y. Tsuno, *Mem. of the Faculty of Science; Kyushu Univ., Ser. C* **12**, 95 (1979).
- ¹⁴ S. Halazy, W. Dumont et A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1981, 4737.
- L. A. Paquette, G. J. Welles, K. A. Horn et T. H. Yan, *Tetrahedron* **39**, 913 (1983).
- ¹⁵ L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 167 (1961).
- ¹⁶ M. S. Baird et C. B. Reese, *J. Chem. Soc. (C)* 1808 (1969).
- ¹⁷ R. G. Daniels et L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **46**, 2901 (1981).
- ¹⁸ H. C. Brown, *Tetrahedron* **32**, 179 (1976).
- ¹⁹ P. Magnus, F. Cooke et T. Sarkar, *Organometallics* **1**, 563 (1982).
- ²⁰ A. Marchand, P. Gerval, M. Ahra et M. Grignon-Dubois, *Spectrochim. Acta*, sous presse.
- ²¹ M. S. Baird, D. G. Lindsay et C. B. Reese, *J. Chem. Soc. (C)* 1174 (1969).
- M. G. Banwell, R. Blattner, A. R. Browne, J. T. Crig et B. Malton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 2165 (1977).
- ²² R. Calas et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem. Library* **2**, 277 (1976).
- ²³ R. A. Olofson, D. H. Hoskin et K. D. Lotts, *Tetrahedron Lett.* 1677 (1978).