

(2E, 4E)-1,6 BISTRIMETHYLSILYLHEXA-2,4 -DIENE : APPLICATION A LA SYNTHESE DE 3,4-DIVINYLOXOLANES

Corinne BROUARD, Jacques PORNET, Léone MIGINIAC *

Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS, France.

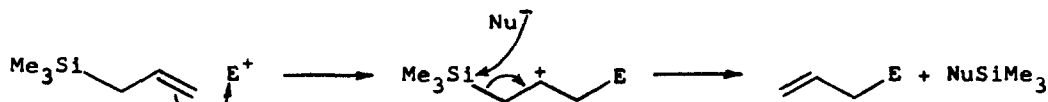
(Received in Belgium 22 January 1992)

Abstract : (2E,4E)-1,6-bistrimethylsilylhexa-2,4-diene is a very convenient reagent to prepare in a one-pot reaction, from aldehydes or activated ketones, in the presence of a Lewis acid, either oxolanes with two vinylic substituents or homopentadienylic β -functional silanes.

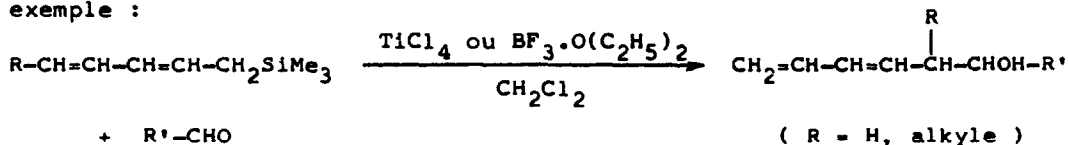
Introduction

L'intérêt potentiel en synthèse organique des bis-silanes allyliques a déjà été souligné (1-4), mais si plusieurs études ont été réalisées à partir de silanes du type $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C(R)=C(R)-CH}_2\text{SiMe}_3$, peu de composés organosiliciés comportant deux systèmes allyliques ont été testés vis-à-vis des réactifs électrophiles (5-11).

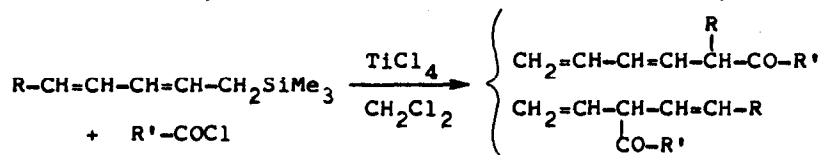
A noter que les organosilanes allyliques réagissent habituellement de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles (1-4) :



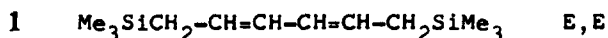
De même, les pentadiénysilanes réagissent sur les composés électrophiles généralement avec une double transposition (1-4, 12-16), par exemple :



Cependant, dans le cas d'un chlorure d'acide, on observe également la formation d'un produit résultant d'une seule transposition (14) :



Notre étude a porté sur la synthèse et la réactivité, non étudiées jusqu'ici, du (2E,4E)-1,6-bistriméthylsilylhexa-2,4-diène :



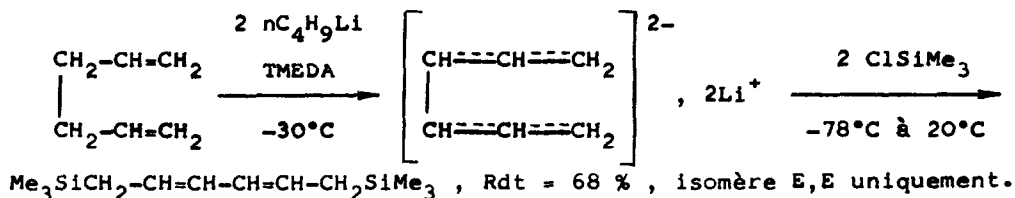
vis-à-vis de composés électrophiles tels que les aldéhydes et cétones, en opérant généralement en présence d'un acide de Lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ou TiCl_4).

Ce bis-silane, très facile à préparer à partir du biallyle, peut être, par mono- ou bis-réaction, un agent de synthèse très intéressant, en particulier pour la synthèse d'hétérocycles à substituants vinyliques. En effet, les autres voies d'accès à de tels oxolanes impliquent généralement des synthèses multiétapes avec intervention d'une pyrolyse ou d'une transposition de Cope (27-29).

Enfin signalons que les divinyloxolanes constituent des éléments d'élaboration de molécules d'intérêt biologique (17,18) et que plusieurs d'entre eux présentent une activité analogue à celle d'une phéromone issue d'algues marines, le multifidène (28,30) ; par ailleurs leur présence a été identifiée parmi les produits à bas poids moléculaire extraits de l'écorce et du bois de certains conifères (31).

Préparation

Le bis-silane 1 a été obtenu par dimétallation selon (19-22) du biallyle à l'aide du *n*-butyllithium, suivie d'une double alkylation par le chlorure de triméthylsilyle :



A noter que l'isomère Z,Z a été récemment obtenu à partir d'un organocuvieux (23).

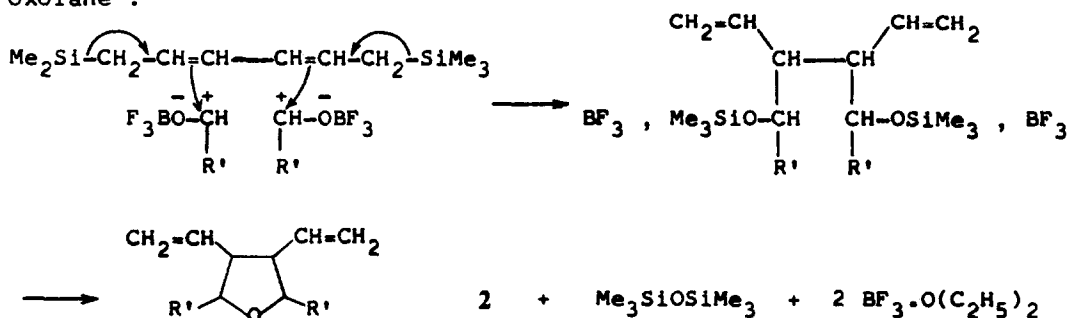
Réactivité vis-à-vis des aldéhydes et des cétones

Nous avons constaté qu'en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ou de TiCl_4 , le bis-silane 1, employé dans les proportions 2 mol $\text{R}'\text{-CHO}$ /1 mol 1, réagissait facilement avec les aldéhydes et les cétones activées.

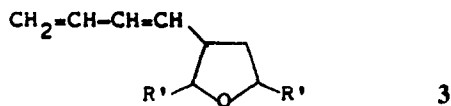
1) Cas des aldéhydes à groupe primaire

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 1.

Nous observons une double réaction correspondant chacune à une seule transposition allylique, avec cyclisation in situ pour former un oxolane :



Les rendements en dérivés 2 sont bons (50-75 %) et on décèle, seulement dans deux cas, la présence d'une petite quantité d'un isomère 3 :



La formation de 3 peut s'expliquer par une première réaction avec double transposition allylique, conduisant à un silane de type homoallylique :

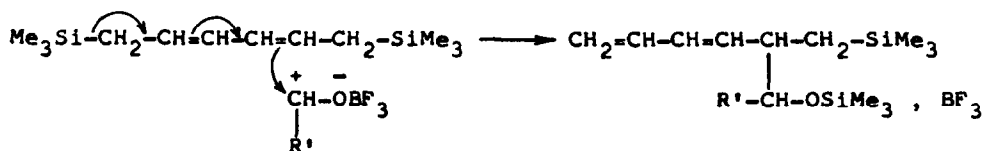
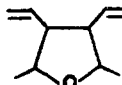
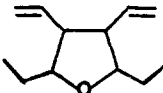
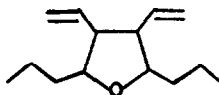
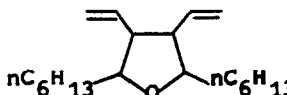
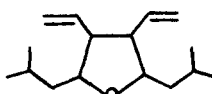
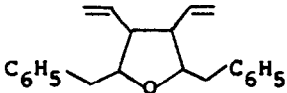
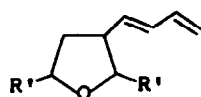


Tableau 1 : Action du bis-silane 1 sur les aldéhydes aliphatiques à groupe primaire, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$\text{R}'\text{-CHO}$		Produits obtenus [*]		Rdt %
$\text{CH}_3\text{-CHO}$	1a		2a	51
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	1b		2b	50 ^{**}
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$	1c		2c	65 ^{**}
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CHO}$	1d		2d	66
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CHO}$	1e		2e	65
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHO}$	1f		2f	75

^{*} Conditions : 10 mmol aldéhyde/8 mmol catalyseur/4 mmol bis-silane au sein de 15 ml de CH_2Cl_2 ; mode opératoire (a) : mélange des réactifs à 0°C, retour à 20°C en 15 min., maintien sous agitation pendant 3 h à 20°C et traitements usuels.

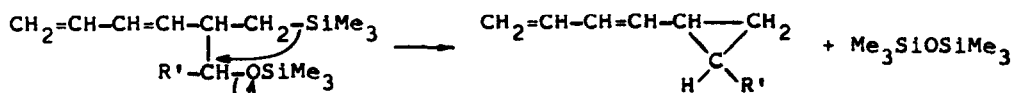
^{**} Dans ces deux cas, il se forme également, en faible quantité, l'oxolane 3 :



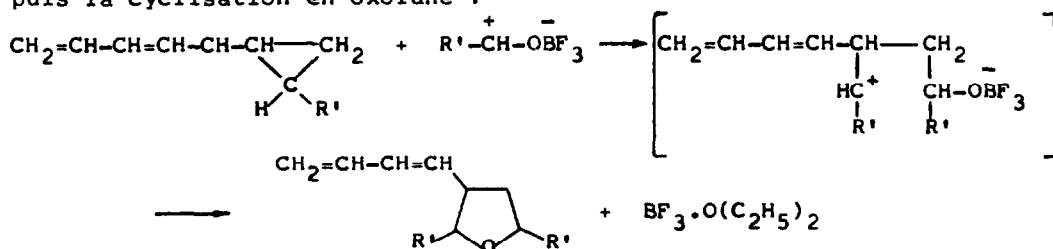
$\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, 3b, Rdt = 4 % ;

$\text{R}' = \text{nC}_3\text{H}_7$, 3c, Rdt = 5 % .

On peut alors envisager la transformation de ce silane en cyclopropane, par élimination de siloxane, réaction d'autant plus facile que R' est peu encombrant :



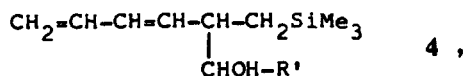
L'action ultérieure, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, d'une deuxième molécule d'aldéhyde provoquerait, comme dans le cas d'un chlorure d'acide en présence d'un acide de Lewis (32), l'ouverture du cyclopropane, puis la cyclisation en oxolane :



En résumé, la double réaction obtenue avec les aldéhydes de type $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ est très intéressante puisqu'elle permet de préparer en une étape des hétérocycles oxygénés à substituants vinyliques.

2) Cas des aldéhydes à groupe secondaire ou tertiaire

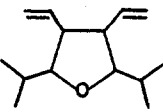
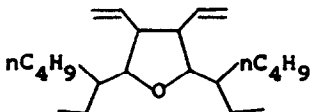
Avec les aldéhydes à groupe secondaire, on observe (Tableau 2) non seulement la double réaction (avec chaque fois une seule transposition) déjà vue précédemment, mais également la monoréaction avec double transposition ; cette dernière devient de plus en plus importante au fur et à mesure que l'encombrement stérique augmente et elle se manifeste seule au niveau d'un aldéhyde à groupe tertiaire. Nous obtenons ainsi un silane homopentadiénylique fonctionnalisé en β :



qui ne semble pas donner de réaction avec une deuxième molécule d'aldéhyde à groupe secondaire ou tertiaire.

A noter qu'un tel comportement peut se manifester avec d'autres catalyseurs que l'éthérate de trifluorure de bore, mais avec de faibles rendements (voir tableau).

Tableau 2 : Action du bis-silane **1** sur les aldéhydes aliphatiques à groupe secondaire ou tertiaire

R'-CHO		Conditions *	Catalyseur	Produits obtenus	Rdt %
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$	1g	10/8/4 (a)	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 4g CHOH-iPr	3
"	"	8/0,2/4 (b)	TBAF/THF	 2g	55
"	"	10/4/4 (c)	TiCl_4	mélange complexe, (pas de 2g)	<5
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{nC}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{CHO}$	1h	10/8/4 (a)	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (nBu)(Et)CH-CHOH 4h	17
				 2h	38
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CHO}$	li	10/8/4 (d)	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 4i $\text{CHOH-C}(\text{CH}_3)_3$	42

* mmol aldéhyde/mmol catalyseur/mmol bis-silane au sein de 15 ml de CH_2Cl_2 (ou de THF dans le cas de TBAF/THF).

(a) Mélange des réactifs à 0°C, retour à 20°C en 15 min, maintien sous agitation pendant 3 h à 20°C et traitements usuels.

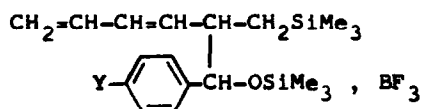
(b) Mélange des réactifs à 20°C, maintien sous agitation pendant 15 h à 50°C et traitements usuels.

(c) Mélange des réactifs à 0°C, maintien sous agitation pendant 2 h à 0°C et traitements usuels.

(d) Mélange des réactifs à 0°C, retour à 20°C en 15 min, maintien sous agitation pendant 5 h à 20°C et traitements usuels.

3) Cas des aldéhydes aromatiques

Les résultats du **Tableau 3** montrent l'obtention, avec des rendements moyens, de carbures aromatiques triéniques **5**. La formation de ces produits peut s'expliquer par la monoréaction avec double transposition allylique conduisant à :



mais, dans ce cas, il y aurait libération du carbocation, bien stabilisé par le cycle aromatique, qui, par une transposition de type Wagner Meerwein, conduirait à un carbocation en β du silicium puis à une élimination :

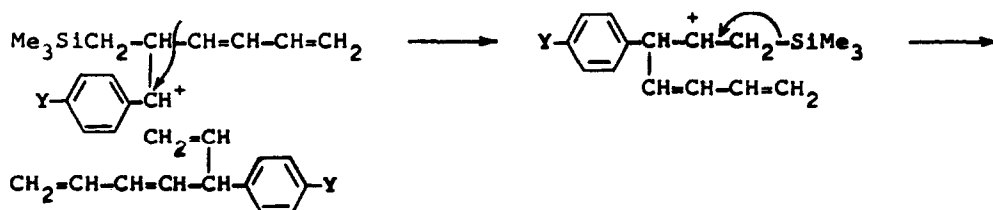


Tableau 3 : Action du bis-silane **1** sur les aldéhydes aromatiques, en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Ar-CHO		Conditions*	Produits obtenus		Rdt %
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$	1j	10/8/4 (e)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ C_6H_5	5j	57
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	1k	10/8/4 (e)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3$	5k	22
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$	1l	10/8/4 (e)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Cl}$	5l	41
"		5/5/4 (e)	"		18

* mmol aldéhyde/mmol catalyseur/mmol bis-silane au sein de 15 ml de CH_2Cl_2 ; mode opératoire (e) : mélange du dichlorométhane, de l'aldéhyde et du catalyseur à 0°C, retour à 20°C en 15 min, addition du bis-silane à 20°C, maintien sous agitation pendant 3h à 20°C et traitements usuels.

Conclusion

Nous proposons à partir du (2E,4E)-1,6-bistriméthylsilylhexa-2,4-diène et d'aldéhydes ou cétones de structures variées, de nouvelles voies d'accès permettant de préparer, soit des oxolanes à substituants vinyliques, soit des silanes homopentadiényles fonctionnalisés en β . Il est à remarquer que ces synthèses ont lieu seulement en deux étapes à partir du biallyle, ce qui constitue une nouvelle méthode compétitive de préparation des 3,4-divinyloxolanes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

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 2 m (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 et 6 m (diamètre : 0,95 cm) à remplissage 30 % SE 30.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Les fréquences IR sont exprimées en cm^{-1} . Intensité des bandes : F forte, m moyenne, f faible et tf très faible.

Les spectres ^1H et ^{13}C RMN ont été enregistrés respectivement à 89,5 MHz et 22,5 MHz sur un spectromètre JEOL JNM-EX 90 à partir de produits en solution dans CDCl_3 avec CHCl_3 comme référence interne ($\delta=7,26$ ppm pour ^1H et $\delta=77,00$ ppm pour ^{13}C). Quelques spectres protoniques ont été enregistrés à partir de produits en solution dans CCl_4 avec Me_4Si comme référence interne ($\delta=0,00$ ppm) sur un appareil PERKIN-ELMER R 24A à 60 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Multiplicité des raies : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

L'appareillage classiquement utilisé pour la préparation des matières premières 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 isobare pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote. Le même type de montage (sans ampoule isobare) est utilisé pour les réactions avec le bis-silane : les réactifs liquides et le solvant sont introduits dans le ballon à l'aide d'une seringue à travers un septum.

Préparation du (2E,4E)-1,6-bis(triméthylsilyl)hexa-2,4-diène

On introduit dans le ballon 0,45 mol de TMEDA (67,5 ml) et on refroidit à -30°C . Au mélange maintenu sous agitation sont additionnés rapidement à -30°C 0,45 mol de $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}$ /hexane 2,5 M (180 ml) puis 0,21 mol de biallyle (25 ml) et on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante. L'agitation est poursuivie pendant 6 h à cette température. 0,45 mol de Me_3SiCl (57 ml) sont alors additionnés goutte à goutte à -40°C , puis on laisse le mélange revenir à température ambiante et on maintient sous agitation pendant une nuit. On hydrolyse avec une solution aqueuse saturée en NH_4Cl (250 ml) et on extrait à l'éther (3 X 50 ml). Les phases étherées sont lavées avec une solution de HCl 2 M (2 X 155 ml), puis lavées à l'eau (150 ml). La phase étherée est séchée sur K_2CO_3 et les solvants sont évaporés sous pression réduite ($P=20$ Torr). Après évaporation-piégeage, on distille le produit sous pression réduite.

Eb. $110\text{--}115^{\circ}\text{C}/20$ Torr ; Rdt = 68 %.

IR (NaCl) : 3030m, 2960m, 1590f, 980f ($\text{CH}^{\text{E}}\text{CH}=\text{CH}^{\text{E}}\text{CH}$) ; 1250f, 850f, 755m (Si-C).

RMN ^1H (CDCl_3) : 0,02 (s, 9H, SiMe_3) ; 1,64 (d, $J=8,9\text{Hz}$, 2H, CH_2) ; 5,49 (m, 2H, $\text{CH}=\text{interne}$) ; 6,10 (m, 2H, $\text{CH}=\text{externe}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : -1,68 (SiMe_3) ; 19,30 (CH_2) ; 121,93 (CH interne) ; 126,76 (CH externe).

Préparation des aldéhydes

1f $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CHO}$, préparé selon (24), Eb. $52\text{--}54^{\circ}\text{C}/0,5$ Torr ; Rdt = 84 % ;

1i $(\text{CH}_3)_3\text{C--CHO}$, préparé selon (25,26), Eb. $68\text{--}70^{\circ}\text{C}/760$ Torr ; Rdt = 30 %.

Les autres aldéhydes utilisés sont tous des produits commerciaux qui ont été séchés sur MgSO_4 et distillés sous atmosphère d'azote :

1a $\text{CH}_3\text{--CHO}$, Eb. $20\text{--}21^{\circ}\text{C}/760$ Torr ;

1b $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHO}$, Eb. $47\text{--}49^{\circ}\text{C}/760$ Torr ;

1c $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHO}$, Eb. $74\text{--}75^{\circ}\text{C}/760$ Torr ;

1d $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_5\text{--CHO}$, Eb. $75^{\circ}\text{C}/80$ Torr ;

1e $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2\text{--CHO}$, Eb. $91\text{--}93^{\circ}\text{C}/760$ Torr ;

1g $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CHO}$, Eb. $63\text{--}64^{\circ}\text{C}/760$ Torr ;

1h $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{--CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{--CHO}$, Eb. $56^{\circ}\text{C}/15$ Torr ;

1j $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHO}$, Eb. $79^{\circ}\text{C}/28$ Torr ;

1k $p\text{--CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CHO}$, Eb. $90\text{--}92^{\circ}\text{C}/15$ Torr ;

1l $p\text{--Cl--C}_6\text{H}_4\text{--CHO}$, F $45\text{--}47^{\circ}\text{C}$.

Préparation des cétones

Les cétones utilisées sont des produits commerciaux. Elles ont été séchées sur MgSO_4 et distillées sous atmosphère d'azote :

1m $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, Eb. $79^\circ\text{C}/760$ Torr ;

1n $\text{ClCH}_2\text{-CO-CH}_3$, Eb. $119^\circ\text{C}/760$ Torr ;

1o $\text{CH}_3\text{-CHCl-CO-CH}_3$, Eb. $113\text{-}114^\circ\text{C}/760$ Torr.

Action du bis-silane sur divers aldéhydes et cétones

1) Réaction en présence de $\text{BF}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ou TiCl_4 (conditions (a))

Au réactif électrophile (10 mmol) en solution dans le CH_2Cl_2 (15 ml), on ajoute à 0°C le catalyseur (8 mmol). On agite pendant 5 min. On ajoute alors à 0°C le bis-silane (4 mmol). On laisse ensuite la température du mélange réactionnel revenir à 20°C en 15 min et l'agitation est maintenue 3 h à 20°C . Le mélange est alors traité par une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 (30 ml) et extrait à l'éther (3 X 50 ml). Les phases étherées sont séchées sur K_2CO_3 et les solvants sont évaporés sous pression réduite ($P=20$ Torr). Après évaporation-piégeage sous pression réduite, les produits sont purifiés par CPG préparative.

Les autres conditions utilisées (c), (d) et (e) sont des variantes simples de ce mode opératoire.

2) Réaction en présence de TBAF/THF (conditions (b))

Au THF (15 ml) on ajoute à 20°C le catalyseur TBAF/THF 1 M (0,2 mmol) et on agite pendant 5 min. Le réactif électrophile (8 mmol) puis le bis-silane (4 mmol) sont additionnés au mélange à 20°C . L'agitation est poursuivie pendant 15 h à 50°C . Les solvants sont éliminés sous pression réduite ($P=20$ Torr). On ajoute au résidu 5 ml d'une solution $[\text{HCl} (20 \text{ ml})/\text{MeOH} (2 \text{ ml})/\text{H}_2\text{O} (20 \text{ ml})]$ et on agite pendant 1 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors traité par une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 et extrait à l'éther. Les phases étherées sont séchées sur K_2CO_3 et les solvants sont évaporés sous pression réduite ($P=20$ Torr). Après évaporation-piégeage sous pression réduite, les produits obtenus sont purifiés par CPG préparative.

Hétérocycles obtenus

2a 2,5-diméthyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 995m, 915F (CH=CH_2) ; 1075F (C-O-C).

RMN ^1H (CDCl_3) : 1,12 (d, $J=6,6\text{Hz}$, 3H) et 1,26 (d, $J=6,1\text{Hz}$, 3H) (CH_3) ;

1,98-2,27 (m, 1H) et 2,54-2,83 (m, 1H) (CH=C) ; 3,50-3,80 (m, 1H) et

4,03-4,33 (m, 1H)(CH-O) ; 4,89-5,14 (m, 4H, CH₂=) ; 5,44-5,90 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 18,34 et 19,21 (CH₃) ; 54,17 et 57,10 (CH) ; 76,70 et 79,03 (CH-O) ; 116,47 et 116,71 (CH₂=) ; 136,76 et 137,18 (CH=).

2b 2,5-diéthyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 990F, 915m (CH=CH₂) ; 1065m (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,84-1,05 (m, 6H, CH₃) ; 1,29-1,78 (m, 4H, CH₂) ; 2,07-2,35 (m, 1H) et 2,52-2,79 (m, 1H)(CH-C=) ; 3,40-3,62 (m, 1H) et 3,74-3,97 (m, 1H)(CH-O) ; 4,88-5,08 (m, 4H, CH₂=) ; 5,46-5,90 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 10,38 et 10,62 (CH₃) ; 25,21 et 27,18 (CH₂) ; 54,06 et 55,16 (CH) ; 82,25 et 84,28 (CH-O) ; 116,14 (CH₂=) ; 136,76 et 138,07 (CH=).

2c 2,5-di-n-propyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 990F, 910F (CH=CH₂) ; 1090m (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,75-1,07 (m, 6H, CH₃) ; 1,27-1,63 (m, 8H, CH₂) ; 2,04-2,32 (m, 1H) et 2,49-2,76 (m, 1H)(CH-C=) ; 3,43-3,68 (m, 1H) et 3,78-4,06 (m, 1H)(CH-O) ; 4,87-5,10 (m, 4H, CH₂=) ; 5,46-5,90 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 14,11 et 14,17 (CH₃) ; 19,54 (CH₂-CH₃) ; 34,51 et 36,75 (CH₂) ; 54,21 et 55,91 (CH) ; 80,64 et 82,91 (CH-O) ; 116,02 et 116,11 (CH₂=) ; 137,03 et 138,07 (CH=).

2d 2,5-di-n-hexyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 990F, 910F (CH=CH₂) ; 1085m (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,87 (t, J=5,6Hz, 6H, CH₃) ; 1,10-1,65 (m, 20H, CH₂) ; 2,04-2,32 (m, 1H) et 2,48-2,76 (m, 1H)(CH-C=) ; 3,40-3,65 (m, 1H) et 3,80-4,03 (m, 1H)(CH-O) ; 4,86-5,08 (m, 4H, CH₂=) ; 5,46-5,90 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 13,99 (CH₃) ; 22,58 et 26,25 et 29,35 et 29,41 et 31,77 et 32,30 et 34,57 (CH₂) ; 54,21 et 55,88 (CH) ; 80,91 et 83,15 (CH-O) ; 115,99 et 116,05 (CH₂=) ; 137,00 et 138,07 (CH=).

2e 2,5-diisobutyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 995F, 910F (CH=CH₂) ; 1085m (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,83-0,97 (m, 12H, CH₃) ; 1,09-1,58 (m, 4H, CH₂) ; 1,60-1,95 (m, 2H, CH) ; 2,00-2,27 (m, 1H) et 2,47-2,74 (m, 1H)(CH-C=) ; 3,46-3,70 (m, 1H) et 3,88-4,11 (m, 1H)(CH-O) ; 4,84-5,12 (m, 4H, CH₂=) ; 5,46-5,88 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 22,07 et 22,31 et 23,48 et 23,54 (CH₃) ; 25,09 et 25,59 (CH) ; 41,20 et 44,03 (CH₂) ; 54,35 et 56,77 (CH-C=) ; 79,00 et 81,39 (CH-O) ; 115,90 et 116,11 (CH₂=) ; 137,30 et 138,10 (CH=).

2f 2,5-dibenzyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 995F, 915F (CH=CH₂) ; 3060m, 3030F, 1600m, 1495F (C₆H₅) ; 1075m (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 2,17-2,45 (m, 1H, CH-C=) ; 2,55-2,93 (m, 5H, CH₂, CH-C=) ; 3,65-3,87 (m, 1H) et 4,09-4,32 (m, 1H) (CH-O) ; 4,85-5,13 (m, 4H, CH₂=) ; 5,38-5,87 (m, 2H, CH=) ; 7,10-7,35 (m, 10H, C₆H₅).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 38,81 et 40,09 (CH₂) ; 53,85 et 54,47 (CH-C=) ; 81,59 et 83,74 (CH-O) ; 116,89 et 116,95 (CH₂=) ; 125,99 et 126,17 et 128,05 et 128,11 et 129,36 et 129,78 (CH= aromatique) ; 136,52 et 137,27 (CH=) ; 138,52 et 139,50 (C).

3b 3-(buta-1',3'-diényl)-2,5-diéthylloxolane

IR (NaCl) : 3090m, 3045m, 1650m, 1610m, 1005F, 955m, 900F (CH^ECH=CH=CH₂) ; 1085m (C-O-C).

RMN ¹H (CCl₄) : 0,70-1,10 (m, 6H, CH₃) ; 1,10-1,80 (m, 5H, CH₂-CH₃, 1H de CH₂) ; 1,80-2,40 (m, 1H, 1H de CH₂) ; 2,45-3,00 (m, 1H, CH-C=) ; 3,25-3,90 (m, 2H, CH-O) ; 4,70-6,50 (m, 5H, CH₂=, CH=).

3c 3-(buta-1',3'-diényl)-2,5-di-n-propyloxolane

RMN ¹H (CCl₄) : 0,70-1,15 (m, 6H, CH₃) ; 1,15-1,75 (m, 9H, CH₂-CH₂, 1H de CH₂) ; 1,75-2,40 (m, 1H, 1H de CH₂) ; 2,40-3,00 (m, 1H, CH-C=) ; 3,40-3,90 (m, 2H, CH-O) ; 4,70-6,55 (m, 5H, CH₂=, CH=).

2g 2,5-diisopropyl-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1640F, 995F, 915F (CH=CH₂) ; 1070F (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,75-1,05 (m, 12H, CH₃) ; 1,45-1,98 (m, 2H, CH) ; 2,18-2,60 (m, 2H, CH-C=) ; 3,18-3,43 (m, 2H, CH-O) ; 4,82-5,08 (m, 4H, CH₂=) ; 5,58-6,00 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 18,73 et 19,06 et 19,21 et 20,25 (CH₃) ; 29,00 et 32,78 (CH) ; 54,38 et 54,65 (CH-C=) ; 86,25 et 88,28 (CH-O) ; 114,50 et 114,80 (CH₂=) ; 138,01 et 140,19 (CH=).

Spectre de Masse : M théorique 208,18270 ; M trouvée 208,1825 ; m/e (%) : 208 (M⁺, 0,1) ; 165 (9,1) ; 147 (1,2) ; 136 (40,3) ; 121 (17,2) ; 119 (0,7) ; 107 (11,5) ; 99 (1,8) ; 95 (65,8) ; 93 (100,0) ; 91 (25,0) inter alia.

2h 2,5-di(1'-éthylpentyl)-3,4-divinyloxolane

IR (NaCl) : 3080F, 1635F, 990m, 910F (CH=CH₂) ; 1070m (C-O-C).

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,75-1,03 (m, 12H, CH₃) ; 1,12-1,63 (m, 18H, CH₂, CH) ; 2,18-2,59 (m, 2H, CH-C=) ; 3,35-3,67 (m, 2H, CH-O) ; 4,83-5,13 (m, 4H, CH₂=) ; 5,59-6,01 (m, 2H, CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 10,14 et 10,50 et 11,12 et 11,27 et 14,08 (CH₃) ;

21,75 et 22,22 et 22,40 et 22,82 et 23,06 et 23,30 et 28,07 et 28,46 et 28,76 et 29,08 et 29,14 et 29,38 (CH_2) ; 38,93 et 39,17 et 43,26 (CH) ; 54,44 et 54,83 et 54,98 ($\text{CH}=\text{C}$) ; 82,49 et 82,73 et 84,94 et 85,00 ($\text{CH}=\text{O}$) ; 114,38 et 114,47 ($\text{CH}_2=$) ; 138,55 et 140,28 ($\text{CH}=\text{}$).

Diènes conjugués fonctionnels obtenus

4g 2-méthyl-4-triméthylsilylméthyl-octa-5,7-diène-3-ol

IR (NaCl) : 3430F (OH) ; 3080m, 3030m, 1645m, 1600m, 1000F, 950m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1245F, 835F, 755m (Si-C).

RMN ^1H (CCl_4) : 0,00 (s, 9H, SiMe_3) ; 0,40-0,75 (m, 2H, CH_2) ; 0,75-1,10 (m, 6H, CH_3) ; 1,30 (s, 1H, OH) ; 1,40-1,90 (m, 1H, CH) ; 2,00-2,60 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$) ; 2,85-3,20 (m, 1H, $\text{CH}=\text{O}$) ; 4,80-6,60 (m, 5H, $\text{CH}_2=$, $\text{CH}=\text{}$).

4h 7-éthyl-5-triméthylsilylméthylundéca-1,3-diène-6-ol

IR (NaCl) : 3450F (OH) ; 3085m, 3040m, 1645m, 1605m, 1005F, 955m, 900m ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1250F, 840F, 765m (Si-C).

RMN ^1H (CCl_4) : 0,00 (s, 9H, SiMe_3) ; 0,35-0,70 (m, 2H, CH_2Si) ; 0,70-1,10 (m, 6H, CH_3) ; 1,10-1,70 (m, 9H, CH_2 , OH) ; 1,70-2,00 (m, 1H, CH) ; 2,00-2,60 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$) ; 3,05-3,55 (m, 1H, $\text{CH}=\text{O}$) ; 4,75-6,45 (m, 5H, $\text{CH}_2=$, $\text{CH}=\text{}$).

4i 2,2-diméthyl-4-triméthylsilylméthyl-octa-5,7-diène-3-ol

IR (NaCl) : 3480F (OH) ; 3085m, 3035m, 1645m, 1605m, 1000F, 950m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1250F, 835F, 760m (Si-C).

RMN ^1H (CDCl_3) : 0,00 (s, 9H, SiMe_3) ; 0,43-0,73 (m, 2H, CH_2) ; 0,91 (s) et 0,93 (s) (9H, CH_3) ; 1,60 (s, 1H, OH) ; 2,35-2,65 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$) ; 3,10-3,33 (m, 1H, $\text{CH}=\text{O}$) ; 4,90-5,23 (m, 2H, $\text{CH}_2=$) ; 5,45-6,50 (m, 3H, $\text{CH}=\text{}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : -0,66 et -0,51 (SiMe_3) ; 17,27 (CH_2) ; 26,82 et 26,91 (CH_3) ; 35,95 et 36,22 (C) ; 40,51 et 41,05 ($\text{CH}=\text{C}$) ; 83,24 et 84,40 ($\text{CH}=\text{O}$) ; 115,16 et 115,31 ($\text{CH}_2=$) ; 124,53 et 129,81 et 131,39 et 136,88 et 137,24 et 140,43 ($\text{CH}=\text{}$).

4n 1-chloro-2-méthyl-3-triméthylsilylméthylhepta-4,6-diène-2-ol

IR (NaCl) : 3460F (OH) ; 3080F, 3035m, 1645m, 1600F, 1000F, 955m, 900m ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1250F, 835F, 750m (Si-C).

RMN ^1H (CDCl_3) : 0,02 (s, 9H, SiMe_3) ; 0,40-1,13 (m, 2H, CH_2) ; 1,18 (s) et 1,23 (s) (3H, CH_3) ; 2,01 (s, 1H, OH) ; 2,38-2,65 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$) ; 3,56 (s) et 3,58 (s) (2H, CH_2Cl) ; 5,01-5,50 (m, 3H, $\text{CH}_2=$, $\text{CH}=\text{CH}$) ; 5,96-6,48 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : -0,87 (SiMe_3) ; 15,63 et 16,79 (CH_2) ; 20,43 et 22,34 (CH_3) ; 46,24 et 46,36 ($\text{CH}=\text{C}$) ; 52,74 et 54,24 (CH_2Cl) ; 73,93 et 74,31 (C) ; 116,53 ($\text{CH}_2=$) ; 133,27 et 133,89 et 134,73 et 135,39 et 136,52 ($\text{CH}=\text{}$).

4o 2-chloro-3-méthyl-4-triméthylsilylméthylocta-5,7-diène-3-ol

IR (NaCl) : 3470F (OH) ; 3090m, 3040m, 1650m, 1605m, 1010F, 950m, 905F ($\text{CH}^{\text{E}}\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 1250F, 840F, 765m (Si-C).

RMN ^1H (CDCl_3) : 0,00 (s, 9H, SiMe₃) ; 0,37-0,93 (m, 2H, CH₂) ; 1,07 (s, 3H, CH₃) ; 1,50 (d, J=6,7Hz) et 1,53 (d, J=6,6Hz) (3H, CH₃-CH) ; 1,74 (s, 1H, OH) ; 2,53-2,80 (m, 1H, CH-C=) ; 4,11 (q, J=6,6Hz) et 4,27 (q, J=6,7Hz) (1H, CH) ; 4,98-5,47 (m, 3H, CH₂=, =CH-CH) ; 5,90-6,50 (m, 2H, CH=).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : -0,81 et -0,69 (SiMe₃) ; 15,51 et 16,17 (CH₂) ; 18,16 et 18,88 et 19,72 et 20,58 (CH₃) ; 45,11 et 46,69 (CH-C=) ; 65,39 et 66,56 (CHCl) ; 76,13 et 76,73 (C) ; 116,26 (CH₂=) ; 133,09 et 135,33 et 136,10 et 136,79 (CH=).

5j 5-phénylhepta-1,3,6-triène

IR (NaCl) : 3085F, 3030F, 1650m, 1640F, 1605F, 1005F, 955m, 920F, 905F ($\text{CH}_2=\text{CH}$ et $\text{CH}^{\text{E}}\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 3065m, 3010m, 1495F (C₆H₅).

RMN ^1H (CDCl_3) : 4,03-4,17 (m, 1H, CH) ; 4,96-5,25 (m, 4H, CH₂=) ; 5,76-6,60 (m, 4H, CH=) ; 7,10-7,40 (m, 5H, C₆H₅).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 52,06 (CH) ; 115,46 et 116,20 (CH₂=) ; 126,47 et 127,99 et 128,49 (CH aromatique) ; 131,63 et 135,89 et 136,85 et 139,95 (CH) ; 142,52 (C).

Spectre de Masse : M théorique 170,10954 ; M trouvée 170,1092 ; m/e (%) : 170 (M⁺, 53,3) ; 165 (5,7) ; 155 (100,0) ; 142 (81,3) ; 141 (70,2) ; 139 (4,4) ; 129 (88,7) ; 128 (90,5) ; 127 (22,3) ; 117 (10,6) ; 116 (27,3) ; 115 (73,3) ; 91 (89,6) inter alia.

5k 5-(4'-méthylphényl)hepta-1,3,6-triène

IR (NaCl) : 3085F, 3020F, 1635F, 1605F, 1005F, 955m, 915F, 900F ($\text{CH}_2=\text{CH}$ et $\text{CH}^{\text{E}}\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 3050 épaulement, 3010m, 1510F, 815F (C₆H₄).

RMN ^1H (CDCl_3) : 2,37 (s, 3H, CH₃) ; 4,03-4,17 (m, 1H, CH) ; 4,99-5,28 (m, 4H, CH₂=) ; 5,75-6,65 (m, 4H, CH=) ; 7,15 (s, 4H, C₆H₄).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 20,94 (CH₃) ; 51,67 (CH) ; 115,22 et 116,02 (CH₂=) ; 127,84 et 129,18 (CH aromatique) ; 131,42 et 136,10 et 136,91 et 140,13 (CH=) ; 135,98 et 139,53 (C).

5l 5-(4'-chlorophényl)hepta-1,3,6-triène

IR (NaCl) : 3085F, 1635F, 1600F, 1005F, 950m, 920F, 905F ($\text{CH}_2=\text{CH}$ et $\text{CH}^{\text{E}}\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 3050F, 1490F, 830F (C₆H₄).

RMN ^1H (CDCl_3) : 4,01-4,15 (m, 1H, CH) ; 4,96-5,27 (m, 4H, CH₂=) ; 5,71-6,59 (m, 4H, CH=) ; 7,08-7,35 (m, 4H, C₆H₄).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 51,31 (CH) ; 115,87 et 116,59 (CH₂=) ; 128,61 et 129,39 (CH aromatique) ; 131,99 et 135,21 et 136,64 et 139,44 (CH=) ; 132,28 et 140,97 (C).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) COLVIN E.W., "Silicon in Organic Synthesis", Butterworths, London, 1981.
- (2) WEBER W.P., "Silicon Reagents for Organic Synthesis", Springer Verlag, Berlin, 1983.
- (3) FLEMING I., DUNOGUES J., SMITHERS R., *Org. React.*, 1989, 37, 57-576.
- (4) LARSON G.L., *J. Organomet. Chem.*, 1989, 374, 127-174.
- (5) SAKURAI H., ERIYAMA Y., KAMIYANA Y., NAKADAIRA Y., *J. Organomet. Chem.*, 1984, 264, 229.
- (6) TUBUL A., SANTELLI M., *Tetrahedron*, 1988, 44, 3975-3982.
- (7) LAGUERRE M., DUNOGUES J., CALAS R., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 831-834.
- (8) HAMANA H., SUGASAWA T., *Chem. Lett.*, 1985, 921-924.
- (9) JUTZI P., SEUFERT A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, 15, 295-296.
- (10) JUTZI P., SEUFERT A., *J. Organomet. Chem.*, 1979, 169, 357-371.
- (11) TUBUL A., OUVVRARD P., SANTELLI M., *Synthesis*, 1991, 2, 173-176.
- (12) SEYFERTH D., PORNET J., *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1721-1722.
- (13) PORNET J., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2049-2050.
- (14) HOSOMI A., SAITO M., SAKURAI H., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3783-3786.
- (15) SEYFERTH D., PORNET J., WEINSTEIN R.M., *Organometallics*, 1982, 1, 1651-1658.
- (16) DENMARK S.E., HAMMER R.P., WEBER E.J., HABERMAS K.L., *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 165-168.
- (17) *Roddy's Chemistry of Carbon Compounds*, Second Edition, COFFEY S., Ed., Elsevier, Amsterdam, Vol. IV A, 1973, p. 83-217 et références citées.
- (18) FAULKNER D.J., *Nat. Prod. Reports*, 1984, 251-280.
- (19) KLEIN J., MEDLIK A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, 275-276.
- (20) KLEIN J., MEDLIK-BALAN A., MEYER A.Y., CHOREV M., *Tetrahedron*, 1976, 32, 1839-1847.
- (21) BATES R.B., BEAVERS W.A., GREENE M.G., KLEIN J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5640-5642.
- (22) BAHL J.J., BATES R.B., BEAVERS W.A., MILLS N.S., *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 1620-1622.
- (23) FOULON J.P., BOURGAIN-COMMERCON M., NORMANT J.F., *Tetrahedron*, 1986, 42, 1399-1406.
- (24) OLAH G.A., OHANNESIAN L., ARVANAGHI M., *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 3856-3857.
- (25) WHITMORE F.C., HOUK A.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3714-3718.
- (26) SMISSMAN E.E., JOHNSON R.H., CARLSON A.W., AYCOCK B.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 3395-3400.
- (27) CADOGAN J.I.G., GOSNEY I., McLAUGHLIN L.M., HAMILL B.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1242-1243.
- (28) TERLINDEN R., BOLAND W., JAENICKE L., *Helv. Chim. Acta*, 1983, 66, 466-472.
- (29) MARSHALL J.A., LEBRETON J., *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4108-4112.
- (30) BOLAND W., HOEVER F.P., KRUGER B.W., *Z. Naturforsch.*, 1989, 44c, 829-837.
- (31) LEONT'EVA V.G., MODONOVA L.D., TYUKOVKINA N.A., *Khim. Priir. Soedin*, 1973, 268-269 ; *Chem., Abstr.*, 1975, 82, 74652d.
- (32) HART H., LEVITT G., *J. Org. Chem.*, 1959, 24, 1261-1267.