

SYNTHESE REGIOSPECIFIQUE D'ALLENES TERMINAUX A PARTIR DE PROPARGYLTRIMETHYLSILANES SIMPLES OU FONCTIONNELS

J. PORNET, D. DAMOUR et L. MIGINIAC *

*Laboratoire de Synthèse Organique, U.A. CNRS 574, Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 26 mai 1986)

Summary

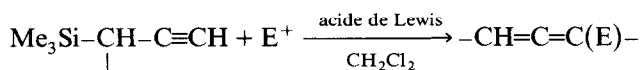
Protodesilylation of varied propargyltrimethylsilanes, using boron trifluoride-acetic acid as reagent, give regiospecifically terminal allenes with very good yields. Yet, particular ω -functional propargyltrimethylsilanes may lead to vinylsilanes resulting from a ring-closing cyclisation reaction.

Résumé

Le traitement par le réactif $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ de propargyltriméthylsilanes simples ou porteurs d'une fonction alcool, éther silylé ou acétal, conduit généralement à des allènes terminaux avec d'excellents rendements et un très bon degré de pureté. Cependant, les propargyltriméthylsilanes ω -fonctionnels substitués en α du groupe triméthylsilyle par un groupe alkyle, peuvent conduire à des vinylsilanes résultant d'une réaction de cyclisation.

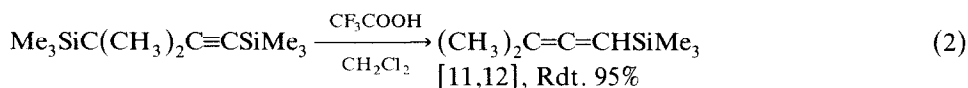
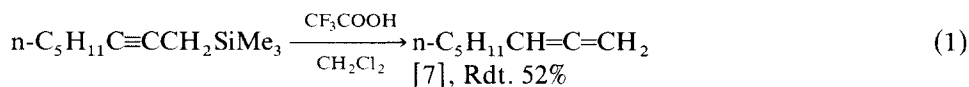
Introduction

Les propargyltriméthylsilanes, simples ou fonctionnels, 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 [1–18]:

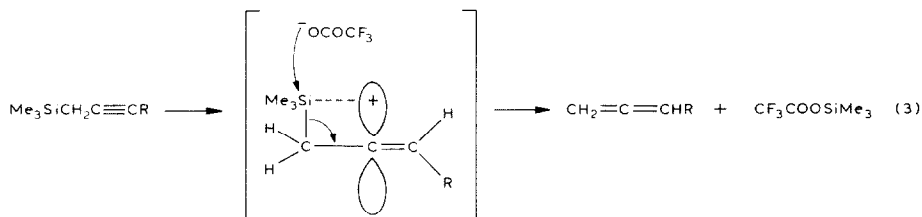


En particulier, si $\text{E}^+ = \text{H}^+$ (réaction de protodésilylation), on peut s'attendre à la formation de l'allène correspondant à la chaîne propargylique portée par le silane considéré.

Cependant, alors que la réaction de protodésilylation de silanes allyliques à l'aide de réactifs tels que CF_3COOH , CH_3COOH ou $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ a été maintes fois réalisée [19–23], celle de silanes propargyliques n'a été tentée que dans quelques cas [2,7,11,12,24,25], par exemple:

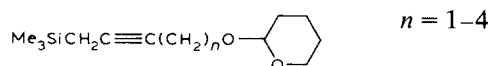
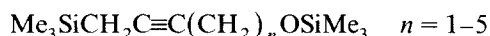
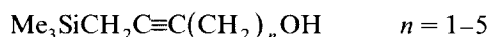


La réaction procède vraisemblablement par la protonation de la triple liaison, conduisant à un cation vinylique stabilisé par la groupe triméthylsilyl en β , et l'attaque de l'anion sur le centre positif fournit l'allène (éq. 3).



Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude approfondie des caractéristiques et limites éventuelles de cette réaction, à partir de silanes propargyliques simples ou fonctionnels, de structure variée: en effet, si cette réaction, qui requiert des conditions expérimentales très simples, s'avère toujours régiospécifique quelle que soit la structure envisagée, elle peut constituer une méthode de préparation de composés alléniques plus avantageuse dans certains cas que les méthodes déjà décrites [26,27]: ces dernières sont nombreuses et variées, mais si certaines parmi elles se montrent régiospécifiques (par exemple, action d'un magnésien sur un éther-oxyde propargylique en présence de CuBr , réduction d'un ényne par LiAlH_4), d'autres, notamment celles mettant en jeu la substitution $\text{S}_{\text{N}}2'$ d'un halogénure propargylique ou l'isomérisation propargyl-allénique, conduisent généralement à des mélanges.

Notre étude a été réalisée sur les silanes des types suivants:



Nous avons préféré utiliser comme réactif de protodésilylation $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (produit commercial), au lieu de l'acide trifluoroacétique, car ce dernier, dans le cas de silanes à fonction alcool, conduit souvent, à côté de l'alcool allénique attendu, à une quantité importante de l'ester correspondant.

Résultats

(1) Cas des silanes propargyliques simples

Les résultats figurant dans le Tableau 1 permettent de faire les remarques suivantes:

(a) La réaction a lieu aisément, dans des conditions expérimentales simples, quelle que soit la structure du groupe R: alkyle primaire, secondaire ou tertiaire, phényle, CH_2SiMe_3 .

(b) La réaction est toujours régiospécifique et conduit uniquement à l'allène attendu avec un excellent rendement et un très bon degré de pureté.

En conséquence, ces résultats confirment et complètent ceux déjà observés [2,7,11,12] sur quelques propargyltriméthylsilanes simples.

TABLEAU 1

PROTODÉSILYLATION DE SILANES $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ (R alkyle, phényle, CH_2SiMe_3)

(Conditions: 4 mmoles silane/ 4 mmoles $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; introduction du réactif dans la solution du silane dans CH_2Cl_2 , maintenue à -5°C , retour progressif à 20°C (20 min), puis contact des réactifs à 20°C pendant 90 min.)

Silanes, R =	Produits obtenus	Rdt. (%)
n-C ₄ H ₉	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH-n-C}_4\text{H}_9$ (1)	97
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-i-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{-i-C}_3\text{H}_7$ (2)	82
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ (3)	82
C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (4)	90
CH_2SiMe_3	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ (5)	60 ^a

^a Le rendement moins élevé obtenu dans ce cas peut se justifier par l'intervention d'une réaction de protodésilylation du silane α -allénique formé.

TABLEAU 2

PROTODÉSILYLATION DE SILANES FONCTIONNELS $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OR}'$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{SiMe}_3$)

Silane <i>n</i> <i>R'</i>	Condi- tions ^a	Alcool allénique obtenu	Rdt. (%)	Autres produits
1 H	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (6)	53	—
1 SiMe ₃	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (6)	51	—
2 H	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (7)	60	—
2 SiMe ₃	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (7)	59	—
3 H	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (8)	72	ester acé- tique (11): 21%
3 H	(b)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (8)	82	—
3 SiMe ₃	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (8)	80	—
4 H	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (9)	89	—
4 SiMe ₃	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (9)	89	—
5 H	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (10)	88	—
5 SiMe ₃	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (10)	66	ester acé- tique (12): 27%
5 SiMe ₃	(b)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (10)	86	—

^a (a) 4 mmoles silane/4 mmoles $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; introduction du réactif dans la solution du silane dans CH_2Cl_2 , maintenue à -5°C , retour progressif à 20°C (20 min), puis contact des réactifs à 20°C pendant 90 min. (b) 4 mmoles silane/2 mmoles $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ et mêmes conditions que (a).

(2) *Cas des ω -silyloxypropargyltriméthylsilanes et des alcools correspondants*

Les résultats rassemblés dans le Tableau 2 montrent que:

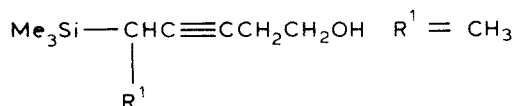
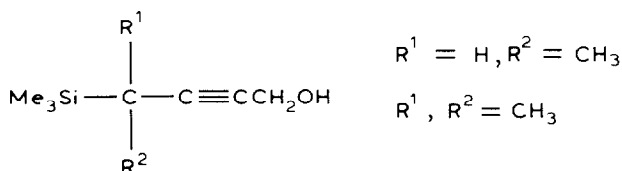
(a) La réaction a lieu dans tous les cas considérés conduisant uniquement à l'allène attendu, avec un très bon degré de pureté; la formation d'ester acétique a été remarquée, dans deux cas, mais peut être supprimée en diminuant les proportions de réactif (condition b).

(b) Les rendements sont très bons et sont comparables, que l'on utilise l'alcool ou l'éther-oxyde silylé.

Cette réaction constitue donc une bonne méthode de préparation d'alcools à groupe allénique terminal, en particulier lorsque $n \geq 3$: en effet, si les méthodes de préparation d'alcools α - ou β -alléniques sont nombreuses et souvent satisfaisantes, celles des alcools γ , δ ou ϵ sont rares et difficiles à mettre en oeuvre [26,27].

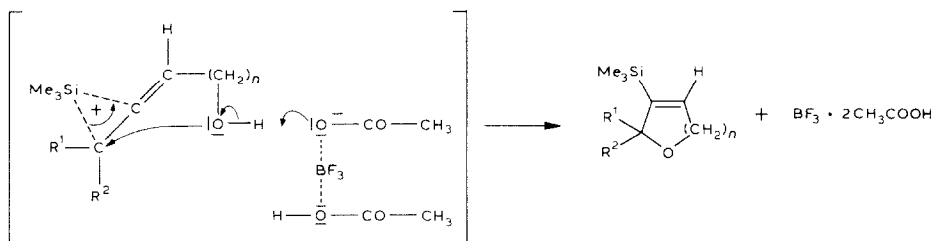
(3) *Influence de la substitution en α du groupe SiMe_3 des silanes propargyliques fonctionnels (Tableau 3)*

Nos essais ont été réalisés avec les silanes suivants:



La substitution en α du groupe SiMe_3 joue un rôle important puisque:

(a) Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, la réaction conduit, lorsque $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ et $\text{R}^2 = \text{H}$, à un mélange de deux produits: il se forme en effet, à côté du produit attendu, un hétérocycle (cinq ou six chaînons) à fonction silane vinylique. Un tel phénomène, déjà observé [17] lors de l'action de silanes propargyliques sur des aldéhydes ou des acétals, en présence d'éthérate de trifluorure de bore, provient vraisemblablement de la cyclisation de l'intermédiaire réactionnel, sous l'influence du réactif acide (pour de telles cyclisations de dérivés alléniques, voir réf 28–30), avec migration 1,2 du groupe triméthylsilyle sur le cation vinylique [31]:



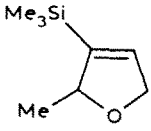
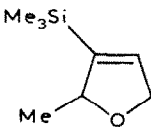
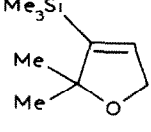
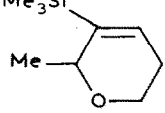
(b) La formation du produit de cyclisation est favorisée lorsque l'on utilise une quantité double de $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

(c) La disubstitution en α du groupe triméthylsilyl favorise l'évolution vers le produit de cyclisation, puisque lorsque $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, on obtient uniquement le vinylsilane.

La réaction de protodésilylation de tels silanes peut constituer une méthode intéressante d'obtention de silanes vinyliques hétérocycliques.

TABLEAU 3

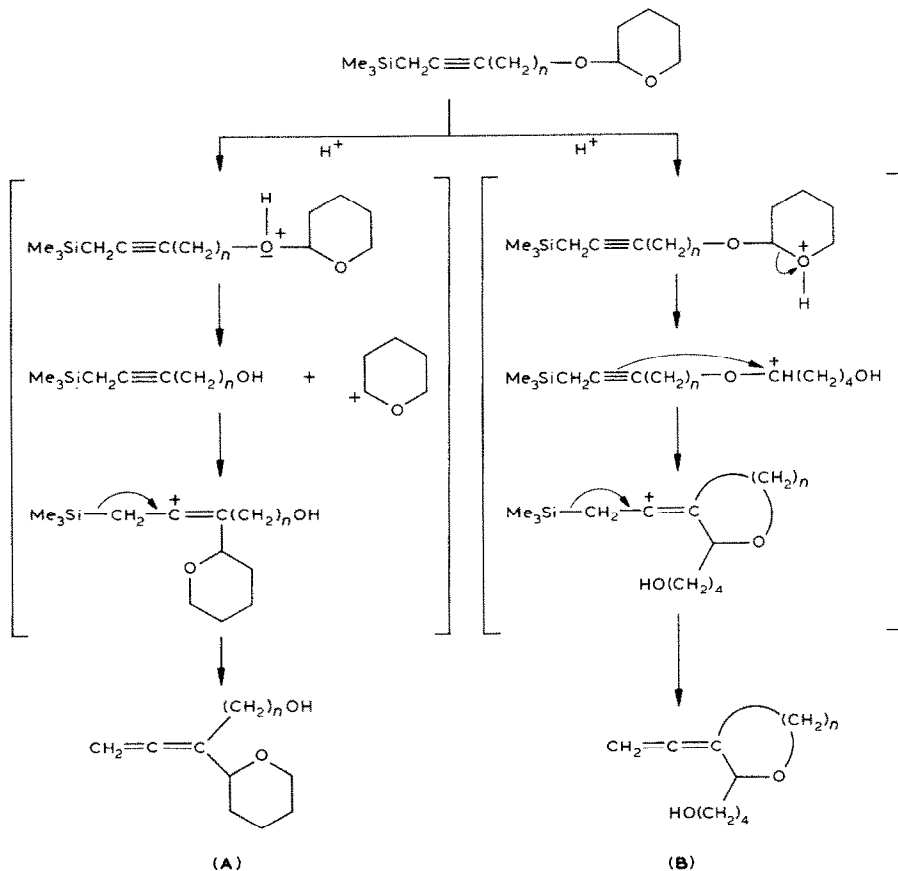
PROTODÉSILYLATION DE SILANES FONCTIONNELS: $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OR}'$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{SiMe}_3$)

Silane	Condi- tions ^a	Produits obtenus	Rdt. (%)
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$ (rappel)	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	51
$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	(a)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}^b$	27
		 (15)	67
$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	(c)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}^b$	<5
		 (15)	78
$\text{Me}_3\text{SiC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$	(a)	 (16)	82
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (rappel)	(a)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	59
$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(a)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (14)	54
		 (17)	40

^a (a) 4 mmoles/4 mmoles $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; introduction du réactif dans la solution du silane dans CH_2Cl_2 , maintenue à -5°C , retour progressif à 20°C (20 min), puis contact des réactifs à 20°C (90 min); (c) 4 mmoles silane/8 mmoles $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; ensuite mode opératoire identique à (a), sauf contact des réactifs pendant 120 min à 20°C . ^b Produit isolé sous forme d'ester acétique 13.

(4) *Cas des ω -tétrahydropyranyloxypropargyltriméthylsilanes*

L'action du réactif de protodésilylation $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ sur de tels silanes, qui en fait possèdent une fonction acétal, ne conduit pas, comme dans les exemples précédents, à l'allène résultant de l'attaque électrophile par le réactif H^+ , mais aux allènes **A** et **B** résultant de l'attaque électrophile menée par les carbocations $\text{>C}^+-\text{OR}$ prenant naissance à partir de cette fonction acétal (Schéma 1).



Les résultats du Tableau 4 montrent que le principal dérivé formé dans cette réaction est l'allène *gem*-bifonctionnel **A** ($n = 1-4$); cette réaction permet donc de préparer aisément un type d'allène difficilement accessible par d'autres méthodes.

En pratique, la réaction ne conduit à un dérivé de type **B** que pour $n = 2$ et $n = 3$, ce qui peut se justifier par la formation plus facile des cycles à cinq ou six chaînons que celle d'autres cycles. Il est à remarquer que les allènes de type **B** sont identiques à ceux qui résulteraient de l'action de l'aldéhyde ω -fonctionnel $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ sur les ω -silyloxypropargyltriméthylsilanes [18].

Conclusion

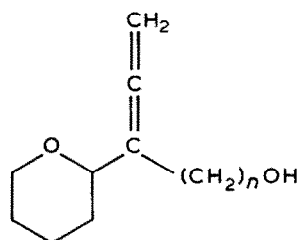
La réaction de protodésilylation, appliquée à des propargyltriméthylsilanes $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ (R alkyle simple ou ω -fonctionnel), constitue une bonne méthode

TABLEAU 4

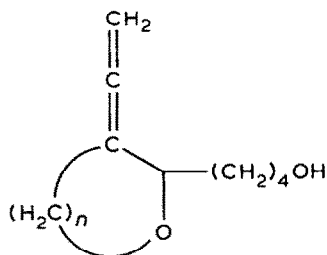
 PROTODÉSILYLATION DE SILANES FONCTIONNELS $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OTHP}$

Silane	Conditions ^a	Produits obtenus ^b		Rdt. (%)
$n = 1$	(a)	A	(18)	67
$n = 2$	(a)	$\begin{Bmatrix} \text{A} \\ + \\ \text{B} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} (19) \\ (20) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 57 \\ 29 \end{Bmatrix}$
$n = 3$	(a)	$\begin{Bmatrix} \text{A} \\ + \\ \text{B} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} (21) \\ (22) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 35 \\ 57 \end{Bmatrix}$
$n = 4$	(d)	A	(23)	95

^a (a) 4 mmoles silane/4 mmoles $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$; introduction du réactif dans la solution du silane dans CH_2Cl_2 , maintenue à -5°C , retour progressif à 20°C (20 min), puis contact des réactifs à 20°C pendant 90 min. (d) Conditions identiques à (a), sauf contact des réactifs pendant 120 min. à 20°C .



(A)



(B)

de synthèse d'allènes terminaux, puisqu'elle conduit facilement aux produits attendus, avec de très bons rendements et un très bon degré de pureté.

Lorsque la structure du silane est substituée par un groupe alkyle en α du groupe triméthylsilyl, il peut également se former, à partir de silanes ω -alcools, des triméthylsilyl-3 dihydro-2,5 furannes et des triméthylsilyl-3 dihydro-5,6 2H-pyrannes, silanes vinyliques dont l'accès serait très difficile par d'autres méthodes.

Enfin, à partir de propargyltriméthylsilanes à fonction acétal, il est possible d'atteindre des allènes *gem*-bifonctionnels.

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 2 m (diamètre: 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30, ou avec un appareil 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 à 6 m (diamètre: 0.95 cm) à remplissage 30% SE 30 ou Carbowax.

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 et tf très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. 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 et d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides.

Préparation des propargyltriméthylsilanes

Nous avons récemment décrit la préparation des silanes suivants:

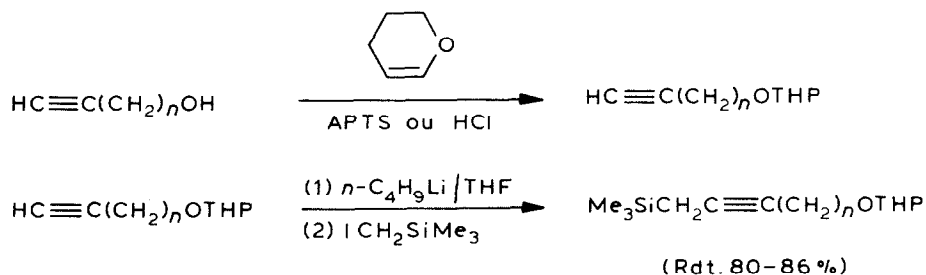
$\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ [14],

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ [12],

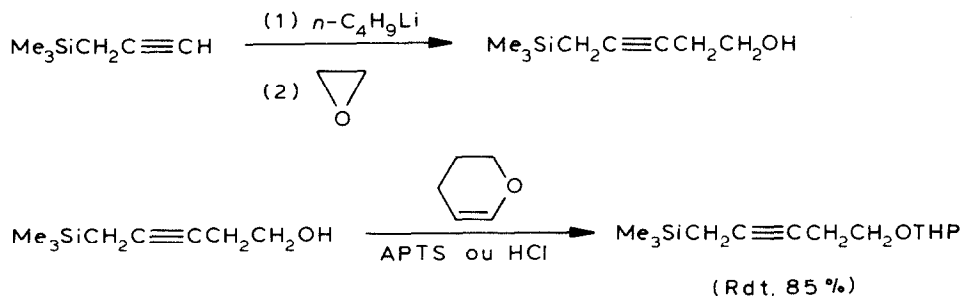
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ [18],

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OSiMe}_3$ [18];

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OTHP}$ $n = 1, 3$ et 4 (OTHP = tétrahydropyrannoxy). Ces silanes ont été préparés [18], à partir des alcools ω -acétyléniques (APTS = acide *p*-toluène sulfonique):



$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OTHP}$, ce silane a été obtenu selon la suite réactionnelle:



(Triméthylsilyl)-1 (tétrahydropyrannyl-2 oxy)-4 butyne-2. Eb. $95^\circ\text{C}/0.05$ Torr; $n_D^{20} = 1.4681$. IR (cm^{-1}): 2210 m ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 845 F, 760 f (SiMe_3); 1130 F, 1115 F, 1020 F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.11 (s, 9H, SiMe_3); 1.40 (t, J 2.5 Hz, 2H, CH_2Si); 1.50–1.90 (m, 6H, CH_2); 3.15–3.90 (m, 2H, OCH_2); 4.03 (t, J 2.5 Hz, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$); 4.55–4.80 (m, 1H, CH).

(Triméthylsilyl)-1 (tétrahydropyrannyl-2 oxy)-5 pentyne-2. Eb. $117^\circ\text{C}/1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4666$. IR (cm^{-1}): 2225 f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3); 1120 F, 1030 F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 1.33 (t, J 2.5 Hz, 2H, CH_2Si); 1.45–1.95 (m, 6H, CH_2); 2.15–2.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.15–4.15 (m, 4H, OCH_2); 4.45–4.65 (m, 1H, CH).

(Triméthylsilyl)-1 (tétrahydropyrannyl-2 oxy)-6 hexyne-2. Eb. $120^\circ\text{C}/0.2$ Torr; $n_D^{20} = 1.4668$. IR (cm^{-1}): 2220 f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe_3); 1135 F, 1120 F, 1030 F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 1.35 (t, J 2.5 Hz, 2H,

CH₂Si); 1.45–2.00 (m, 8H, CH₂); 2.00–2.40 (m, 2H, CH₂C≡); 3.10–4.05 (m, 4H, OCH₂); 4.40–4.60 (m, 1H, CH).
(Triméthylsilyl)-1 (tétrahydropyrannyl-2 oxy)-7 heptyne-2. Eb. 126°C/0.1 Torr; $n_D^{20} = 1.4638$. IR (cm⁻¹): 2220 f (C≡C); 1250 F, 840 F, 760 f (SiMe₃); 1135 F, 1120 F, 1030 F (C–O). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 0.08 (s, 9H, SiMe₃); 1.33 (t, *J* 2.5 Hz, 2H, CH₂Si); 1.40–1.95 (m, 10H, CH₂); 1.95–2.35 (m, 2H, CH₂C≡C); 3.05–4.00 (m, 4H, OCH₂); 4.35–4.65 (m, 1H, CH).

Mode opératoire général pour la réaction de protodésilylation

On utilise un ballon de 100 ml à trois tubulures équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Dans le ballon préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, on introduit à l'aide d'une seringue à travers un septum, 4 mmoles de silane, 8 ml de CH₂Cl₂ et à –10°C, 4 mmoles de BF₃ · 2CH₃COOH.

On maintient sous agitation à cette température pendant 5 min, on laisse revenir à 20°C (en 20 min), puis l'agitation est poursuivie pendant 1 h 30 min à cette température.

Le milieu réactionnel est alors traité par 50 ml d'une solution saturée en NaHCO₃ et extrait par 3 × 40 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K₂CO₃ et distillée sous pression réduite partielle après élimination des solvants.

Le(s) produit(s) de la réaction sont analysés par CPG à l'aide d'une colonne à remplissage 30% SE 30 ou Carbowax.

Produits obtenus

Heptadiène-1,2 (1). Eb. 104°C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4335$; Litt. [27]: Eb. 105°C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4332$.

Diméthyl-4,5 hexadiène-1,2 (2). Eb. 102°C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4325$. IR (cm⁻¹): 3055 f, 1955 F, 840 F (CH₂=C=CH). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.88 et 0.95 (2d, 9H, CH₃); 1.20–2.30 (m, 2H, CH); 4.45–4.70 (m, 2H, CH₂=); 4.75–5.15 (m, 1H, CH=).

Diméthyl-4,4 pentadiène-1,2 (3). Eb. 80°C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4200$; Litt. [27]: Eb. 79–82°C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4196$.

Phényl-3 propadiène-1,2 (4). Eb. 68°C/15 Torr; $n_D^{20} = 1.5776$; Litt. [27,32]: Eb. 70°C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.5778$.

(Triméthylsilyl)-1 butadiène-2,3 (5). Eb. 122°C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4397$. IR (cm⁻¹): 3050 f, 1950 F, 850 F (CH₂=C=CH); 1250 F, 840 F, 755 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.05 (s, 9H, SiMe₃); 1.20 (t) et 1,35 (t) (2H, CH₂); 4.40–4.70 (m, 2H, CH₂=); 4.70–5.25 (m, 1H, CH=) [33].

Butadiène-2,3 ol-1 (6). Eb. 65°C/40 Torr, $n_D^{20} = 1.4779$; Litt. [27,34,35]: Eb. 68–69°C/45 Torr; $n_D^{25} = 1.4754$.

Pentadiène-3,4 ol-1 (7). Eb. 53°C/13 Torr; $n_D^{20} = 1.4760$; Litt. [27,36,37]: Eb. 55°C/15 Torr; $n_D^{20} = 1.4763$.

Hexadiène-1,2 ol-6 (8). Eb. 68°C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.4750$; Litt. [38,39,40]: Eb. 60°C/2 Torr; $n_D^{26} = 1.4490$. IR (cm⁻¹): 3310 F (OH); 3050 f, 1955 F, 840 F (CH₂=C=CH); 1050 F (C–O). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.40–1.85 (m, 2H, CH₂); 1.85–2.35 (m, 2H, CH₂C=); 3.55 (t, *J* 6.1 Hz, 2H, CH₂O); 3.80 (s, 1H, OH); 4.45–4.80 (m, 2H, CH₂=); 4.80–5.30 (m, 1H, CH=).

Heptadiène-1,2 ol-7 (9). Eb. 90°C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.4751$; Litt. [27]: Eb. 88°C/12 Torr; $n_D^{20} = 1.4760$. IR (cm⁻¹): 3320 F (OH); 3050 f, 1955 F, 840 F (CH₂=C=CH);

1055 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.35–1.75 (m, 4H, CH_2); 1.80–2.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.50 (t, J 6 Hz, 2H, CH_2O); 3.95 (s, 1H, OH); 4.45–4.80 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 4.80–5.35 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Octadiène-1,2 ol-8 (10). Eb. $100^\circ\text{C}/14$ Torr; $n_D^{20} = 1.4740$. IR (cm^{-1}): 3330 F (OH); 3050 f, 1955 F, 840 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1050 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.20–1.75 (m, 6H, CH_2); 1.75–2.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.35–3.95 (m, 3H, CH_2OH); 4.40–4.75 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 4.75–5.30 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Acétoxy-6 hexadiène-1,2 (11). IR (cm^{-1}): 3055 f, 1955 F, 840 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1730 F (C=O); 1230 F, 1040 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.30–1.80 (m, 2H, CH_2); 1.85–2.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 1.90 (s, 3H, CH_3); 3.55 (t, J 6.1 Hz, 2H, CH_2O); 4.45–4.80 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 4.80–5.30 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Acétoxy-8 octadiène-1,2 (12). IR (cm^{-1}): 3055 f, 1955 F, 840 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1730 F (C=O); 1230 F, 1040 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.20–1.75 (m, 6H, CH_2); 1.75–2.20 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 1.90 (s, 3H, CH_3); 3.95 (t, J 6.1 Hz, 2H, CH_2O); 4.40–4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 4.75–5.15 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Acétoxy-1 pentadiène-2,3 (13). $n_D^{20} = 1.4521$. IR (cm^{-1}): 1970 m, 870 m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 1735 F (C=O); 1220 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.55–1.85 (m, 3H, CH_3); 1.95 (s, 3H, CH_3CO); 4.30–4.60 (m, 2H, CH_2O); 4.90–5.35 (m, 2H, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

Hexadiène-3,4 ol-1 (14). Eb. $65^\circ\text{C}/15$ Torr; Litt. [35,37,41]; Eb. $60^\circ\text{C}/11$ Torr.

Méthyl-2 (triméthylsilyl)-3 dihydrofuranne-2,5 (15). $n_D^{20} = 1.4502$. IR (cm^{-1}): 3060 f, 1600 m ($\text{CH}=\text{C}$); 1250 F, 835 F, 755 m (SiMe_3); 1120 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.12 (s, 9H, SiMe_3); 1.16 (d, J 6 Hz, 3H, CH_3); 4.35–4.60 (m, 2H, CH_2); 4.65–5.10 (m, 1H, CH); 5.85–6.05 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Diméthyl-2,2 (triméthylsilyl)-3 dihydrofuranne-2,5 (16). $n_D^{20} = 1.4509$. IR (cm^{-1}): 3055 f, 1590 m ($\text{CH}=\text{C}$); 1250 F, 835 F, 750 m (SiMe_3); 1070 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.14 (s, 9H, SiMe_3); 1.20 (s, 6H, CH_3); 4.40 (s élargi, 2H, CH_2); 5.85 (s élargi, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Méthyl-2 (triméthylsilyl)-3 2H-dihydropyranne-5,6 (17). IR (cm^{-1}): 3010 f, 1605 m ($\text{CH}=\text{C}$); 1245 F, 845 F, 750m (SiMe_3); 1110 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.08 (s, 9H, SiMe_3); 1.10 (d, J 6.8 Hz, 3H, CH_3); 1.70–2.20 (m, 2H, CH_2); 3.10–4.30 (m, 3H, CH_2OCH); 5.80–6.05 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

(Tétrahydropyrannyl-2)-2 butadiène-2,3 ol-1 (18). $n_D^{20} = 1.5082$. IR (cm^{-1}): 3400 F (OH); 3055 f, 1955 F, 840 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1080 F, 1030 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.30–2.00 (m, 6H, CH_2); 2.85 (s, 1H, OH); 3.10–3.65 (m, 1H, CHO); 3.70–3.95 (m, 2H, CH_2O); 4.00 (s élargi, 2H, CH_2OH); 4.63 et 4.70 (système AB, J 2.3 Hz, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

(Tétrahydropyrannyl-2)-3 pentadiène-1,2 ol-5 (19). IR (cm^{-1}): 3390 F (OH); 3055 f, 1955 F, 840 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1075 F, 1030 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.05–2.00 (m, 6H, CH_2); 2.00–2.40 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.00 (s, 1H, OH); 3.15–4.20 (m, 3H, CHOCH_2); 3.55 (t, J 6 Hz, 2H, CH_2OH); 4.55–4.85 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

(Tétrahydropyrannyl-2)-3 hexadiène-1,2 ol-6 (20). IR (cm^{-1}): 3450 F (OH); 3050 f, 1960 F, 845 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1075 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.30–1.90 (m, 8H, CH_2); 2.00–2.50 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 2.60 (s, 1H, OH); 3.30–4.15 (m, 5H, CHOCH_2 , CH_2OH); 4.55–4.85 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

(Tétrahydropyrannyl-2)-3 heptadiène-1,2 ol-7 (21). $n_D^{20} = 1.5022$. IR (cm^{-1}): 3380 F (OH); 3050 f, 1955 F, 840 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1075 F, 1030 F (C–O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.20–1.80 (m, 10H, CH_2); 1.80–2.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.15–4.10 (m, 6H,

CH_2OH , CHOCH_2); 4.63 et 4.70 (système AB, J 3 Hz, 2H, $\text{CH}_2=$).

(Hydroxy-4 butyl)-2 vinylidène-3 tétrahydrofuranne (**22**). IR (cm^{-1}): 3380 F (OH); 3050 f, 1965 F, 850 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1055 F, 1030 F (C-O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.20–2.00 (m, 6H, CH_2); 2.45–2.95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.30–4.45 (m, 6H, CH_2OH , CHOCH_2); 4.61 et 4.74 (système AB, J 3.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2=$).

(Hydroxy-4 butyl)-2 vinylidène-3 tétrahydropyranne (**23**). IR (cm^{-1}): 3410 F (OH); 3080 f, 1960 F, 845 F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1080 F, 1055 F (C-O). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.20–1.85 (m, 8H, CH_2); 1.85–2.40 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.10–4.10 (m, 6H, CHOCH_2 , CH_2OH); 4.65 et 4.73 (système AB, J 2.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2=$).

References

- 1 P. Bourgeois et G. Merault, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 273 (1971) 714.
- 2 P. Bourgeois et G. Merault, J. Organomet. Chem., 39 (1972) C44.
- 3 G. Délérès, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organomet. Chem., 93 (1975) 43.
- 4 J. Pornet, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 2049.
- 5 A.D. Despo, S.K. Chiu, T. Flood et P.E. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5120.
- 6 R. Schmid, P.L. Huesmann et W.S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 5122.
- 7 T. Flood et P.E. Peterson, J. Org. Chem., 45 (1980) 5006.
- 8 J. Pornet, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 453.
- 9 J. Pornet, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 455.
- 10 J. Pornet et B. Randrianoelina, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 1327.
- 11 J.P. Pillot, B. Bennetau, J. Dunoguès et R. Calas, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 3401.
- 12 B. Bennetau, J.P. Pillot, J. Dunoguès et R. Calas, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1981) 1094.
- 13 J. Pornet et N.B. Kolani, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 3609.
- 14 J. Pornet, K. Jaworski, N.B. Kolani, D. Mesnard et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 236 (1982) 177.
- 15 J. Pornet, D. Mesnard et L. Miginiac, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 4083.
- 16 J. Pornet, B. Randrianoelina et L. Miginiac, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 651.
- 17 J. Pornet, L. Miginiac, K. Jaworski et B. Randrianoelina, Organometallics, 4 (1985) 333.
- 18 J. Pornet, D. Damour et L. Miginiac, Tetrahedron, 42 (1986) 2017 et 2501.
- 19 I. Fleming et I. Paterson, Synthesis, (1979) 446.
- 20 T.H. Chan et I. Fleming, Synthesis, (1979) 761–786.
- 21 I. Fleming, Chem. Soc. Rev., 10 (1981) 83.
- 22 E.W. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, London, 1981.
- 23 W.P. Weber, Silicon Reagents for Organic Synthesis, Springer Verlag, New York, 1983.
- 24 H. Hiemstra et W.N. Speckamp, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 1407.
- 25 H. Hiemstra, W.J. Klaver et W.N. Speckamp, J. Org. Chem., 49 (1984) 1149.
- 26 S.R. Landor, The Chemistry of Allenes, Academic Press, London, 1982, Vol. 1 (Synthesis).
- 27 L. Brandsma et H.D. Verkruisje, Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- 28 L.I. Olsson et A. Claesson, Synthesis, (1973) 743.
- 29 R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 269 (1969) 241.
- 30 R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 720.
- 31 R.L. Danheiser, D.J. Carini et A. Basak, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 1604.
- 32 J.L. Moreau et M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 108 (1976) 159.
- 33 M. Montury, B. Psaume et J. Gore, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 163.
- 34 W.J. Bailey et C.R. Pfeifer, J. Org. Chem. 20 (1955) 1337.
- 35 P.D. Landor, S.R. Landor et E.S. Pepper, J. Chem. Soc. C, (1967) 185.
- 36 E.B. Bates, E.R.H. Jones et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., (1954) 1854.
- 37 L.I. Olsson, A. Claesson et C. Bogentoft, Acta Chem. Scand. B, 28 (1974) 765.
- 38 B. Ragonnet, M. Santelli et M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 3119.
- 39 J.S. Cowie, P.D. Landor et S.R. Landor, J. Chem. Soc., Perkin I, 7 (1973) 720.
- 40 B. Ragonnet, M. Santelli et M. Bertrand, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 557.
- 41 S.R. Landor, B.J. Miller, J.P. Regan et A.R. Tatchell, J. Chem. Soc. Perkin I, (1974) 557.