

Synthèse régiosélective par voie organométallique de vinylsilanes fonctionnels à partir de dérivés carbonylés α -éthyléniques α -triméthylsilylés

D. Mesnard, N. Hanäi, L. Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS (URA 574), Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

Reçu le 16 Novembre 1995

Abstract

The α -trimethylsilyl conjugated carbonyl derivatives **1** easily react with organometallics **2** ($M = Al, Mg, Zn$) and allow preparation of functional vinylsilanes **3** or **4**, in regioselective manner: $R'-CH=C(SiMe_3)-C(OH)(R'')(R)$ **3**; $(R')(R)CH-C(SiMe_3)=C(R'')(OSiMe_3)(R)$ **4**.

Résumé

Les dérivés carbonylés conjugués α -triméthylsilylés **1** réagissent aisément avec des organométalliques variés **2** ($M = Al, Mg, Zn$) et permettent d'atteindre, de manière régiosélective, des vinylsilanes fonctionnels de type **3** ou de type **4**: $R'-CH=C(SiMe_3)-C(OH)(R'')(R)$ **3**; $(R')(R)CH-C(SiMe_3)=C(R'')(OSiMe_3)(R)$ **4**.

Keywords: Regioselective synthesis; Vinyl silanes; Conjugated carbonyl derivatives; Silylated enol ethers

1. Introduction

Les vinyltriméthylsilanes sont des réactifs très utiles en synthèse organique [1–3] et leur potentialité peut être accrue par la présence sur leur structure de d'autres groupes fonctionnels. Dans ce travail, nous étudions la synthèse régiosélective de vinylsilanes fonctionnels par action d'organométalliques RM sur deux aldéhydes et deux cétones α -éthyléniques α -triméthylsilylés: $R'-CH=C(SiMe_3)-CO-R''$, $R' = CH_3$, $R'' = H$ **1a**; $R' = H$, $R'' = H$ **1b** [4,5]; $R' = CH_3$, $R'' = CH_3$ **1c**; $R' = H$, $R'' = CH_3$ **1d** [6].

2. Dérivés carbonylés **1a–d**

Une préparation efficace de **1b** peut être réalisée à partir de l'acroléine [4,5]: nous l'avons utilisée pour obtenir **1b** et généralisée à l'aldéhyde crotonique comme produit de départ pour préparer **1a**.

La synthèse de **1c** et de **1d** est effectuée selon [6] par oxydation à l'aide du réactif de Jones des alcools secondaires issus de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur **1a** et **1b**.

3. Organométalliques RM **2a–o**

Les organométalliques utilisés dans ce travail sont tous préparés selon des méthodes usuelles en synthèse organométallique (voir partie expérimentale) et peuvent être classés en cinq catégories:

(a) organométalliques dérivant de bromures allyliques (ou benzyliques): $CH_2=CH-CH_2Al_{2/3}Br$ **2a**; $CH_2=CH-CH_2MgBr$ **2b**; $CH_2=CH-CH_2ZnBr$ **2c**; $CH_3-CH=CH-CH_2ZnBr$ **2d**; $C_6H_5-CH_2MgBr$ **2e**;

(b) zinciques dérivant de bromures propargyliques: $CH_2=C=CHZnBr$ **2f**; $CH_3-CH=C=CHZnBr$ **2g**;

(c) zinciques dérivant de bromures α -fonctionnels: $C_2H_5OCO-CH_2ZnBr$ **2h**; $(C_2H_5)_2N-CO-CH_2ZnBr$ **2i**;

(d) magnésiens dérivant de bromures phényliques ou vinyliques: C_6H_5MgBr **2j**; $CH_3-CH=CHMgBr$ **2k**;

* Corresponding author.

Tableau 1

Action des organométalliques issus de bromures insaturés ou fonctionnels sur l'aldéhyde **1a**

RM, Solvant	Cdt	Produit obtenu	Rdt (%)
CH ₂ =CH-CH ₂ Al _{2/3} Br, éther 2a	a	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -CH=CH ₂ (Z/E = 64/36) 3aa	50 ^a
CH ₂ =CH-CH ₂ MgBr, éther 2b	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -CH=CH ₂ (Z/E = 64/36) 3aa	73
CH ₂ =CH-CH ₂ ZnBr, THF 2c	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -CH=CH ₂ (Z/E = 64/36) 3aa	77
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ ZnBr, THF 2d	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (Z/E) 3ad	86
C ₆ H ₅ -CH ₂ MgBr, éther 2e	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -C ₆ H ₅ (Z/E = 65/35) 3ae	90
CH ₂ =C=CHZnBr, THF 2f	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -C≡CH (Z/E = 77/23) 3af	61
CH ₃ -CH=C=CHZnBr, THF 2g	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH(CH ₃)-C≡CH (Z/E = 77/23) 3ag	83
C ₂ H ₅ O-CO-CH ₂ ZnBr, méthylal 2h	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅ (Z/E = 69/31) 3ah	78
(C ₂ H ₅) ₂ N-CO-CH ₂ ZnBr, méthylal 2i	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂ (Z/E = 69/31) 3ai	71
C ₆ H ₅ MgBr, éther 2j	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-C ₆ H ₅ (Z/E = 78/22) 3aj	70
CH ₃ -CH=CHMgBr, THF 2k	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH=CH-CH ₃ (mélange Z + E) 3ak	75

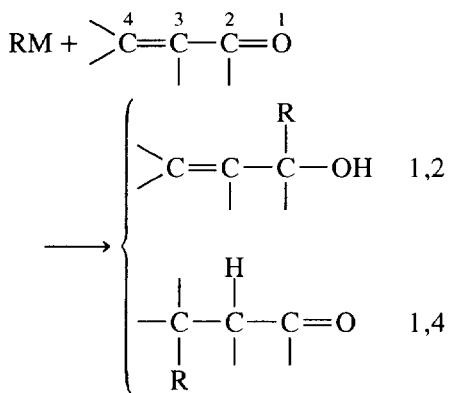
Conditions (Cdt). a: 0.03 mol R'-CHO/0.04 mol RM: réaction à 0°C et 15 h à 0°C. b: 0.03 mol R'-CHO/0.04 mol RM: réaction à 0°C et 15 h à 20°C.

^a Pureté ≤ 85%; dans les conditions b, on obtient une trace d'alcool et des polymères.

(e) magnésiens dérivant d'halogénures saturés: CH₃MgI **2l**; C₂H₅MgBr **2m**; (CH₃)₂CHMgBr **2n**; (CH₃)₃CMgCl **2o**.

4. Généralités sur la réaction des organométalliques avec les dérivés carbonylés conjugués

De nombreuses études ont montré que les organométalliques RM agissent sur les dérivés carbonylés conjugués en donnant un mélange de deux produits résultant respectivement d'une addition 1,2 et d'une addition 1,4 [7–10]:



Qualitativement, la compétition 1,2/1,4 est contrôlée à la fois par:

- les facteurs électroniques (polarisabilité du groupe carbonyle et du système conjugué, ionicité de la liaison C–M);
- les facteurs stériques au niveau du dérivé carbonyle et de l'organométallique.

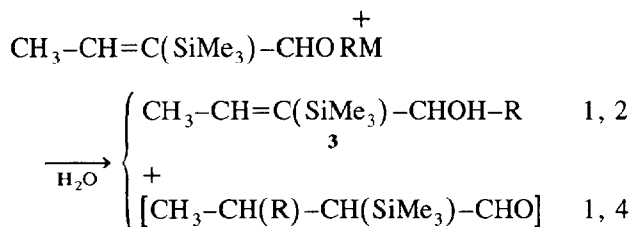
En particulier, pour un RM donné, les cétones conjuguées donnent à la fois l'addition 1,2 et l'addition 1,4 tandis que les aldéhydes correspondants réagissent généralement par addition 1,2 [7–10]. De même, pour un dérivé carbonyle donné, l'action des magnésiens saturés RMgX fournit des pourcentages 1,4/1,2 de plus en plus élevés au fur et à mesure que la ramification augmente sur la structure du groupe R [7–10].

A notre connaissance, l'influence de la présence sur le Carbone n°3 d'un groupe triméthylsilyle n'a pas été analysée; cependant, nous avons récemment étudié [11] la réactivité vis-à-vis d'organométalliques d'un aldéhyde de structure voisine, l'aldéhyde α-allénique α-triméthylsilylé: CH₂=C=C(SiMe₃)-CHO. Celui-ci réagit aisément avec des organométalliques variés par un processus normal d'addition 1,2 (obtention d'alcools α-alléniques secondaires), sauf lorsqu'il s'agit de magnésiens saturés ou phéniliques, au sein de l'éther

ou du THF; dans ces derniers cas, il apparaît également le produit d'addition 1,4 (formation d'un aldéhyde éthylénique silylé).

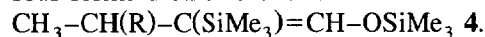
5. Action des organométalliques sur les dérivés carbonylés α -éthyléniques α -triméthylsilylés

5.1. Action sur l'aldéhyde **1a**



Cette réaction est donc susceptible de conduire à un alcool allylique α -triméthylsilylé **3** et/ou à un aldéhyde saturé α -triméthylsilylé; en ce qui concerne ce dernier, les données de la littérature [12] font état de l'instabilité de tels composés: ils subissent facilement une désilylation et s'isomérisent aisément.

Afin de pouvoir déterminer de façon précise les pourcentages d'addition 1,2/1,4 dans cette réaction, nous avons envisagé de piéger le produit d'addition 1,4 sous forme d'éther d'énol silié:



A cet effet, le milieu réactionnel est traité par Me_3SiCl (ou mieux par $\text{Me}_3\text{SiCl/HMPT}$) selon [13,14], avant hydrolyse. Nous avons donc, par la suite, utilisé systématiquement cette méthode de silylation chaque fois qu'une addition 1,4 a été décelée.

Nous avons constaté que dans des conditions expérimentales usuelles, les quinze organométalliques **2a-o** réagissent aisément avec **1a** (Tableaux 1 et 2).

Dans le Tableau 1, nous constatons que:

- les aluminiques, magnésiens et zinciques dérivant de bromures allyliques conduisent uniquement aux alcools secondaires, produits résultant d'une addition 1,2. Comme la réaction semble difficile avec l'aluminique, nous avons utilisé uniquement les magnésiens et zinciques par la suite. Dans le cas du bromure de crotyl-zinc, la réaction a lieu avec transposition allylique, tandis qu'elle se déroule normalement avec le bromure de benzylmagnésium;
- les zinciques issus de bromures propargyliques (de structure allénique) forment uniquement les alcools secondaires homopropargyliques;
- les deux zinciques α -fonctionnels **2h** et **2i** donnent lieu seulement à l'addition 1,2; il en est de même avec les magnésiens **2j** et **2k**.

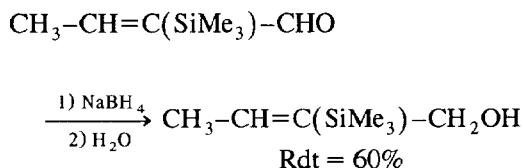
Ces résultats sont en accord avec le fait qu'un

aldéhyde conjugué réagit généralement en donnant une réaction d'addition 1,2, sauf cas structural particulier [7a].

Les alcools obtenus correspondent généralement à un mélange d'isomères *Z* et *E* dont les proportions ont été déterminées par RMN selon [15].

5.1.1. Remarques

(a) La réaction de réduction de **1a** par un hydrure métallique conduit également au seul produit d'addition 1,2:



(b) Dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail, le magnésien acétylénique $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-C}\equiv\text{CMgBr}$, au sein du mélange éther- CH_2Cl_2 , s'est révélé sans action sur **1a**, vraisemblablement par suite d'une réactivité plus faible que celle d'un magnésien saturé ou allylique, au sein de l'éther.

Les résultats du Tableau 2 montrent que:

- parmi les magnésiens saturés, seul l'iodure de méthylmagnésium conduit uniquement à l'alcool résultant d'une addition 1,2;
- les autres magnésiens saturés conduisent au mélange des produits d'addition 1,2 et 1,4: l'intervention de l'addition 1,4 augmente nettement en fonction de l'encombrement sur le groupe R du magnésien, pour devenir exclusive avec le chlorure de tertio-butylmagnésium.

L'aldéhyde conjugué α -triméthylsilylé **1a** est donc apte à donner, lui-aussi, une réaction d'addition 1,4. Les éthers d'énol siliés **4** correspondent généralement à un mélange d'isomères *Z* et *E*, dont les configurations et les pourcentages ont été déterminés par effet NOE en ^1H RMN (voir Partie expérimentale).

5.2. Action sur l'aldéhyde **1b**

Cette étude a été réalisée avec les quatre organométalliques **2c**, **2j**, **2l** et **2m** représentatifs des catégories étudiées dans le cas de **1a**.

La réaction a lieu dans tous les cas envisagés (Tableau 3): on constate qu'ici également, le bromure d'allylzinc et l'iodure de méthylmagnésium conduisent uniquement à l'alcool résultant d'une addition 1,2. Le bromure de phénylmagnésium réagit en donnant une majorité de produit d'addition 1,2, mais on observe ici la formation d'une certaine quantité de produit d'addition 1,4; il en est de même avec le bromure d'éthylmagnésium.

Tableau 2
Action des magnésiens saturés sur l'aldéhyde **1a**

RM, Solvant	Cdt	Produit obtenu	Rdt (%)
CH ₃ MgI, ether 2l	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₃ (Z/E = 67/33)	3al 93
C ₂ H ₅ MgBr, ether 2m	c	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-C ₂ H ₅ (Z/E = 35/65) + CH ₃ -CH(C ₂ H ₅)-C(SiMe ₃)=CH-OSiMe ₃ (Z/E = 22/78)	3am 36 4am 47
(CH ₃) ₂ CHMgBr, ether 2n	c	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-CHOH-CH(CH ₃) ₂ (E) + CH ₃ -CH[CH(CH ₃) ₂]-C(SiMe ₃)=CH-OSiMe ₃ (E)	3an 15 4an 68
(CH ₃) ₃ CMgCl, ether 2o	c	CH ₃ -CH[C(CH ₃) ₃]-C(SiMe ₃)=CH-OSiMe ₃ (E)	4ao 37
(CH ₃) ₃ CMgCl, THF 2o	c	CH ₃ -CH[C(CH ₃) ₃]-C(SiMe ₃)=CH-OSiMe ₃ (E)	4ao 42

Conditions (Cdt). b: 0.03 mol R'-CHO/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. c: 0.03 mol R'-CHO/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. Addition à 0°C de HMPT (9 ml) et agitation 1 h à 0°C. Addition à 0°C de Me₃SiCl (0.05 mol) et agitation 4 h à 20°C. Addition à 0°C de Et₃N (0.05 mol) et agitation 2 h à 20°C.

Tableau 3
Action des organométalliques sur l'aldéhyde **1b**

RM, Solvant	Cdt	Produit obtenu	Rdt (%)
CH ₂ =CH-CH ₂ ZnBr, THF 2c	b	CH ₂ =C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₂ -CH=CH ₂	3bc 65
C ₆ H ₅ MgBr, éther 2j	c	CH ₂ =C(SiMe ₃)-CHOH-C ₆ H ₅ + C ₆ H ₅ -CH ₂ -C(SiMe ₃)=CH-OSiMe ₃ (Z/E = 15/85)	3bj 50 4bj 15
CH ₃ MgI, éther 2l	b	CH ₂ =C(SiMe ₃)-CHOH-CH ₃	3bl 60
C ₂ H ₅ MgBr, éther 2m	c	CH ₂ =C(SiMe ₃)-CHOH-C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅ -CH ₂ -C(SiMe ₃)=CH-OSiMe ₃ (Z/E = 70/30)	3bm 30 4bm 25

Conditions (Cdt). b: 0.03 mol R'-CHO/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. c: 0.03 mol R'-CHO/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. Addition à 0°C de HMPT (9 ml) et agitation 1 h à 0°C. Addition à 0°C de Me₃SiCl (0.05 mol) et agitation 4 h à 20°C. Addition à 0°C de Et₃N (0.05 mol) et agitation 2 h à 20°C.

Tableau 4
Action des organométalliques sur la cétone **1c**

RM, Solvant	Cdt	Produit obtenu	Rdt (%)
CH ₂ =CH-CH ₂ ZnBr, THF 2c	b	CH ₃ -CH=C(SiMe ₃)-C(OH)(CH ₃)-CH ₂ -CH=CH ₂ (Z/E = 37/63)	3cc 58
C ₆ H ₅ MgBr, éther 2j	c	CH ₃ -CH(C ₆ H ₅)-C(SiMe ₃)=C(CH ₃)-OSiMe ₃ (E)	4cj 52
C ₂ H ₅ MgBr, éther 2m	c	CH ₃ -CH(C ₂ H ₅)-C(SiMe ₃)=C(CH ₃)-OSiMe ₃ (E)	4cm 64

Conditions (Cdt). b: 0.03 mol R'-CO-R''/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. c: 0.03 mol R'-CO-R''/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. Addition à 0°C de HMPT (9 ml) et agitation 1 h à 0°C. Addition à 0°C de Me₃SiCl (0.05 mol) et agitation 4 h à 20°C. Addition à 0°C de Et₃N (0.05 mol) et agitation 2 h à 20°C.

Tableau 5
Action des organométalliques sur la cétone **1d**

RM, Solvant	Cdt	Produit obtenu	Rdt (%)
CH ₂ =CH-CH ₂ ZnBr, THF 2c	b	CH ₂ =C(SiMe ₃)-C(OH)(CH ₃)-CH ₂ -CH=CH ₂	3de 75
C ₆ H ₅ MgBr, éther 2j	c	C ₆ H ₅ -CH ₂ -C(SiMe ₃)=C(CH ₃)-OSiMe ₃ (E)	4dj 55
C ₂ H ₅ MgBr, éther 2m	c	C ₂ H ₅ -CH ₂ -C(SiMe ₃)=C(CH ₃)-OSiMe ₃ (E)	4dm 60

Conditions (Cdt). b: 0.03 mol R'-CO-R''/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. c: 0.03 mol R'-CO-R''/0.04 mol RM; réaction à 0°C et 15 h à 20°C. Addition à 0°C de HMPT (9 ml) et agitation 1 h à 0°C. Addition à 0°C de Me₃SiCl (0.05 mol) et agitation 4 h à 20°C. Addition à 0°C de Et₃N (0.05 mol) et agitation 2 h à 20°C.

5.3. Action sur les cétones **1c** et **1d**

Les résultats réunis dans les Tableaux 4 et 5 montrent que:

— le bromure d'allylzinc réagit avec ces cétones pour fournir, comme dans le cas des aldéhydes conjugués α -triméthylsilylés, le seul alcool provenant d'une addition 1,2;

— par contre, le bromure d'éthylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium conduisent uniquement au produit d'addition 1,4; dans tous les cas étudiés, il ne se forme que l'isomère *E*. L'augmentation de l'encombrement stérique au niveau du groupe carbonyle en passant des aldéhydes aux cétones permet d'obtenir ici de façon exclusive les produits d'addition 1,4.

6. Conclusion

Les aldéhydes et cétones α -éthyléniques α -triméthylsilylés permettent d'accéder, par voie organométallique, à des silanes vinyliques fonctionnels.

Avec les organométalliques insaturés ou α -fonctionnels, on observe uniquement une addition 1,2 conduisant à des silanes vinyliques à fonction alcool: R'-CH=C(SiMe₃)-C(OH)(R)(R'') **3**.

Avec certains magnésiens (R = saturé, phénylique), nous avons pu mettre en évidence la formation du produit résultant d'une addition 1,4; ce processus est généralement favorisé par l'encombrement stérique, soit au niveau de l'organométallique, soit au niveau de la fonction carbonyle. Les produits correspondant à l'addition 1,4 sont isolés sous forme d'éthers d'énol **4** ((R')(R)CH-C(SiMe₃)=C(OSiMe₃)-R'') **4** qui, en tant que tels, peuvent participer à une très large variété de transformations [16,17].

Enfin, en ce qui concerne la compétition: addition 1,2/addition 1,4, les résultats obtenus avec les dérivés carbonylés **1a-d** sont tout à fait comparables à ceux que

nous avons observés [11] avec l'aldéhyde α -allénique CH₂=C=C(SiMe₃)-CHO.

7. Partie expérimentale

7.1. Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil GC 121 MB Delsi Instruments (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques (longueur: 2 m; diamètre: 0,63 cm; remplissage: soit 20% SE 30, soit 20% Carbowax 20M, sur chromosorb W) ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives (longueur: 3 et 6 m; diamètre: 0,95 cm; remplissage: soit 30% SE 30, soit 30% Carbowax 20M, sur chromosorb W).

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur, entre lames de chlorure de sodium, avec un appareil Beckman IR 4240. Intensité des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible. La position des bandes est exprimée en cm⁻¹.

Les spectres ¹H RMN ont été enregistrés en solution dans CDCl₃ à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R-24A et à 90 MHz sur un appareil Jeol JNM EX 90. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Les spectres ¹³C RMN ont été enregistrés à 22,5 MHz sur un appareil Jeol JNM EX 90 en solution dans CDCl₃ (utilisé comme solvant et comme référence interne δ = 77,00 ppm).

Les spectres de masse sont effectués sur un spectromètre Varian MAT 311 à 70 eV (Centre Régional de Mesures physiques de l'Ouest, Rennes).

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour

l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère de diazote.

7.2. Préparation des dérivés carbonylés

7.2.1. Aldéhyde **1a**

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CBr-CHO}$ (**Z**). Il a été préparé selon [5] par action à 0°C de 0,2 mol (32 g) de dibrome sur 0,2 mol (14 g) de crotonaldéhyde en solution dans 100 ml d'eau.

Rdt = 70–80%; Eb 65°C/15 Torr. IR: 2840f, 2740f (CHO); 1700F (C=O); 1625F (CH=C). ^1H RMN: 2,10 (d, 3H, CH_3 , J 6,8 Hz); 7,23 (q, 1H, CH, J 6,8 Hz); 9,17 (s, 1H, CHO). ^{13}C RMN: 17,83 (CH_3); 129,99 (C=); 150,84 (CH=); 185,87 (CHO).

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CBr-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ (**Z**). Il a été préparé selon [5] par chauffage pendant 2 h à 75°C du mélange de 0,11 mol (16,4 g) de α -bromocrotonaldéhyde, 6 ml d'éthanol absolu, 0,13 mol (19,3 g) d'orthoformiate d'éthyle et 0,006 mol (0,48 g) de nitrate d'ammonium.

Rdt = 70%; Eb 46°C/0,05 Torr. IR: 1620m (CH=C); 1070F (C–O–C). ^1H RMN: 1,23 (t, 6H, CH_3CH_2 , J 7,1 Hz); 1,80 (d, 3H, CH_3 , J 6,6 Hz); 3,25–4,90 (m, 4H, CH_2); 4,81 (s, 1H, CH); 6,32 (q, 1H, CH=, J 6,6 Hz). ^{13}C RMN: 14,94 (CH_3CH_2); 16,05 (CH_3); 61,72 (CH_2); 102,39 (CH); 125,27 (BrC=); 126,94 (CH=).

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C(SiMe}_3\text{)-CHO}$ **1a**. Il a été préparé selon [6]. A une solution de 0,107 mol (24 g) de 3-bromo-2,4-diéthoxybut-2-ène dans 170 ml de THF, on ajoute à –78°C, 0,128 mol de *n*-butyllithium (80 ml de solution 1,6 M au sein de l'hexane). Le milieu est agité 1 h à –78°C avant de laisser remonter la température jusqu'à –60°C pendant 30 min. On refroidit à –78°C et on introduit goutte à goutte 0,128 mol (13,9 g) de chlorotriméthylsilane. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 30 min à –78°C. Le mélange réactionnel est hydrolysé lentement sur une solution saturée de NH_4Cl . Après extraction à l'éther, séchage sur K_2CO_3 et élimination des solvants, l'aldéhyde est obtenu par distillation sous pression réduite (mélange d'isomères $Z/E = 70/30$).

Rdt = 70%; Eb 62°C/15 Torr. IR: 3340f, 2750f, 2680 m (CHO); 1675F (C=O); 1600F (CH=C); 1250F, 845F, 760F (SiMe_3).

Isomère **Z**. ^1H RMN: 0,20 (s, 9H, SiMe_3); 2,07 (d, 3H, CH_3 , J 7,1 Hz); 7,18 (q, 1H, CH=, J 7,1 Hz); 9,46 (s, 1H, CHO). ^{13}C RMN: –0,01 (CH_3Si); 18,25 (CH_3); 144,84 (SiC=); 164,89 (CH=); 199,65 (C=O). Isomère **E**. ^1H RMN: 0,09 (s, 9H, SiMe_3); 2,08 (d, 3H, CH_3 , J 7,1 Hz); 7,01 (q, 1H, CH=, J 7,1 Hz); 10,31 (s, 1H, CHO). ^{13}C RMN: –1,55 (CH_3Si); 15,09 (CH_3); 143,56 (SiC=); 155,55 (CH=); 194,85 (C=O).

7.2.2. Aldéhyde **1b** [4,6]

$\text{CH}_2=\text{CBr-CHO}$. Il est préparé selon [5]: Rdt = 70–77%; Eb 39°C/17 Torr.

$\text{CH}_2=\text{CBr-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$. Il est préparé selon [5]: Rdt = 70–72%; Eb 65–66°C/14 Torr.

$\text{CH}_2=\text{C(SiMe}_3\text{)-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$. Il est préparé selon [6]: Rdt = 80–85%; Eb 75–78°C/20 Torr.

$\text{CH}_2=\text{C(SiMe}_3\text{)-CHO}$ **1b**. Rdt = 50–55%; Eb 40–42°C/50 Torr; Litt. [6]: Eb 60–69°C/120 Torr. IR: 3350f, 2690m (CHO); 1685F (C=O); 3060f, 890m ($\text{CH}_2=\text{C}$); 1250F, 860F, 840F, 765m (SiMe_3). ^1H RMN: 0,18 (s, 9H, SiMe_3); 6,45–6,70 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 9,46 (s, 1H, CHO).

7.2.3. Cétone **1c**

Elle est obtenue par oxydation de l'alcool secondaire, d'après [4].

Le réactif de Jones est préparé à partir de 0,06 mol (6,1 g) de CrO_3 dissous à froid dans 9 ml d'eau. On ajoute à 0°C, 5 ml de H_2SO_4 18 M puis 18 ml d'eau.

A une solution de 0,05 mol (7,6 g) d'alcool secondaire dans 43 ml d'acétone, on additionne à –10°C l'oxydant préparé précédemment. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 4 h à –10°C. On ajoute, à la même température, 1 ml d'isopropanol, puis on continue l'agitation pendant 15 min à –10°C avant d'hydrolyser sur une solution saturée en NaCl. Après extraction par 150 ml puis 3 $\times$ 50 ml d'éther, les phases organiques réunies sont lavées par 3 $\times$ 50 ml de solution saturée en NaCl. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif et la cétone est obtenue par distillation sous pression réduite.

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C(SiMe}_3\text{)-CO-CH}_3$ ($Z/E = 35/65$) **1c**. Rdt: 50%; Eb 58–60°C/15 Torr. IR: 1680F, 1665F (C=O); 1610m (CH=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe_3).

Isomère **Z**. ^1H RMN: 0,15 (s, 9H, SiMe_3); 1,89 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,17 (s, 3H, CH_3CO); 6,93 (q, 1H, CH=, J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,56 (CH_3Si); 17,63 (CH_3); 27,50 (CH_3CO); 148,42 (CH=); 146,78 (SiC=); 205,50 (CO).

Isomère **E**. ^1H RMN: 0,07 (s, 9H, SiMe_3); 1,71 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,17 (s, 3H, CH_3CO); 5,88 (q, 1H, CH=, J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: –1,52 (CH_3Si); 17,10 (CH_3); 31,74 (CH_3CO); 136,67 (CH=); 149,74 (SiC=); 209,93 (CO).

Remarque: il se forme également une faible quantité (< 10%) de $\text{CH}_3\text{-HC}(\text{O})\text{-C(SiMe}_3\text{)-C(=O)-CH}_3$ (deux diastéréoisomères 50/50).

Produit isolé par CPG préparative. IR: 1690F (C=O); 1250F, 840F, 750m (SiMe_3). ^1H RMN: 0,05 et 0,12

(2s, 9H, SiMe₃); 1,21 et 1,36 (2d, 3H, CH₃, *J* 5,4 Hz); 2,07 et 1,90 (2s, 3H, CH₃CO); 2,99 et 3,04 (2q, 1H, CH, *J* 5,4 Hz). ¹³C RMN: –3,64 et –1,50 (CH₃Si); 15,33 et 15,99 (CH₃); 24,25 et 28,85 (CH₃CO); 56,35 et 56,68 (CH); 62,89 (C); 192,61 et 212,18 (CO).

7.2.4. Cétone **1d** [6]

Elle est préparée par oxydation de l'alcool secondaire, d'après [4].

CH₂=C(SiMe₃)-CO-CH₃ **1d**. Rdt = 67%; Eb 48–50°C/20 Torr; Litt. [6]: Eb 60–67°C/35 Torr. IR: 3070f, 910m (CH₂=); 1680F (C=O); 1250F, 865F, 845F, 770m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,12 (s, 9H, SiMe₃); 2,25 (s, 3H, CH₃CO); 6,00–6,15 et 6,35–6,50 (2m, 2H, CH₂=).

7.3. Préparation des organométalliques

Ils sont préparés par des modes opératoires classiques décrits dans la littérature: organométalliques allyliques [18–21], organométalliques dérivant d'halogénures propargyliques [18–21], zinciques dérivant d'un α-bromoester [22] ou d'un α-bromoamide [23], magnésiens vinyliques [24], magnésiens saturés ou phényliques [7b].

7.4. Action des organométalliques sur **1a–d**

7.4.1. Mode opératoire

Cas des organométalliques insaturés (conditions (b)). à 0,042 mol d'organométallique refroidi à 0°C, on ajoute goutte à goutte 0,035 mol d'aldéhyde (ou de cétone) en solution dans un égal volume de solvant. Après l'addition, on laisse revenir à température ambiante, puis l'agitation est maintenue pendant 15 h à cette température (dans le cas de l'aluminique, l'agitation est maintenue pendant 1 h à 0°C: conditions (a)). L'hydrolyse du milieu est réalisée à l'aide d'une solution ammoniacale glacée dans le cas du zincique et avec une solution saturée de NH₄Cl glacée dans le cas de l'aluminique et du magnésien. Après extraction par 5 × 50 ml d'éther, séchage sur K₂CO₃ et élimination des solvants, le produit est isolé soit par distillation sous pression réduite, soit par évaporation-piégeage suivie d'une purification par CPG préparative.

Cas des magnésiens saturés et phénylique: addition de Me₃SiCl en présence de HMPT selon [13,14] (conditions (c)). Après la condensation de l'aldéhyde (ou de la cétone) sur le magnésien et agitation 15 h à 20°C, on additionne à 0°C 9 ml de HMPT puis on maintient l'agitation 1 h à cette température. On introduit 0,05

mol (5,4 g) de Me₃SiCl à 0°C, puis le milieu est agité 4 h à température ambiante. On refroidit à 0°C et on ajoute goutte à goutte 0,05 mol (5,1 g) de triéthylamine. On laisse ensuite la température revenir à 20°C en 2 h. Le mélange réactionnel est hydrolysé sur une solution saturée de NH₄Cl glacée puis extrait par 5 × 50 ml d'éther. Les phases organiques réunies sont lavées par 3 × 50 ml d'eau. Les solvants sont évaporés et les produits sont obtenus soit par distillation sous pression réduite, soit par évaporation-piégeage suivie d'une purification par CPG préparative.

7.4.2. Produits obtenus avec **1a**

CH₃-CH=C(SiMe₃)-CHOH-CH₂-CH=CH₂ (*Z/E* = 64/36) **3aa**. Eb 98–100°C/15 Torr. IR: 3400 large (OH); 3080m, 1640m, 995m, 915F (CH=CH₂); 1615m (CH=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃).

Isomère *Z*. ¹H RMN: 0,17 (s, 9H, SiMe₃); 1,80 (d, 3H, CH₃, *J* 7 Hz); 2,00–2,55 (m, 3H, CH₂ et OH); 4,17 (t, 1H, CHOH, *J* 6,3 Hz); 4,85–5,35 (m, 2H, CH₂=); 5,50–6,50 (m, 1H, CH=); 6,35 (q, 1H, CH₃CH=, *J* 7 Hz). ¹³C RMN: 0,38 (CH₃Si); 17,30 (CH₃); 42,48 (CH₂); 75,06 (CH); 117,39 (CH₂=); 135,29 et 135,98 (CH=); 142,64 (SiC=).

Isomère *E*. ¹H RMN: 0,10 (s, 9H, SiMe₃); 1,69 (d, 3H, CH₃, *J* 7 Hz); 2,00–2,55 (m, 3H, CH₂ et OH); 4,70 (t, 1H, CHOH, *J* 6,3 Hz); 4,85–5,35 (m, 2H, CH₂=); 5,50–6,50 (m, 2H, CH=). ¹³C RMN: 0,38 (CH₃Si); 14,94 (CH₃); 42,00 (CH₂); 75,54 (CH); 117,72 (CH₂=); 134,34 et 135,29 (CH=); 145,68 (SiC=). Spectre de masse: *M* théorique: 184,12833; *M* trouvée: 184, 1285. *m/e* (%): 184 (*M*⁺, 0,9); 143 ([CH₃CH=C(SiMe₃)CHOH]⁺, 17,9); 127 ([CH₃CH=C(SiMe₃)CH₂]⁺, 100); 73 ([SiMe₃]⁺, 77,1); 53 ([CH₂=CH-CH=CH]⁺, 21,6).

CH₃-CH=C(SiMe₃)-CHOH-CH(CH₃)-CH=CH₂ **3ad**. (Mélange de stéréoisomères). Eb 105–107°C/15 Torr. IR: 3370 large (OH); 3090m, 1640m, 1010m, 915F (CH=CH₂); 1620m (CH=C); 1250F, 845F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,13, 0,18 et 0,21 (3s, 9H, SiMe₃); 0,80–1,20 (m, 3H, CH₃-CH); 1,45–1,95 (m, 4H, CH₃ et OH); 2,15–2,50 (m, 1H, CH); 3,60–4,55 (m, 1H, CHOH); 4,70–5,30 (m, 2H, CH₂=); 5,55–6,55 (m, 2H, CH=). ¹³C RMN: –0,09, 0,32 et 0,74 (CH₃Si); 12,79, 15,60, 15,75, 16,49, 17,21 et 17,36 (CH₃); 42,36, 43,67 et 45,25 (CH); 74,37, 78,85 et 81,50 (CHOH); 114,05, 116,26 et 116,62 (CH₂=); 136,85, 138,55, 140,67 et 142,10 (CH=); 141,74 (SiC=).

CH₃-CH=C(SiMe₃)-CHOH-CH₂-C₆H₅ (*Z/E* = 65/35) **3ae**. IR: 3580 et 3450F (OH); 3080f, 3060f, 3015m, 1495m, 700F (C₆H₅); 1610m (CH=); 1250F, 835F, 745F (SiMe₃).

Isomère Z. ^1H RMN: 0,27 (s, 9H, SiMe_3); 1,60 (s, 1H, OH); 1,85 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,50–3,10 (m, 2H, CH_2); 4,30–4,55 (m, 1H, CHOH); 6,43 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz); 7,29 (s, 5H, C_6H_5). ^{13}C RMN: 0,50 (CH_3Si); 17,45 (CH_3); 44,84 (CH_2); 76,64 (CHOH); 126,34, 128,40 et 129,39 (CH ar); 136,40 (CH=); 138,93 (C ar); 142,72 (SiC=).

Isomère E. ^1H RMN: 0,21 (s, 9H, SiMe_3); 1,60 (s, 1H, OH); 1,69 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,50–3,10 (m, 2H, CH_2); 4,75–5,05 (m, 1H, CHOH); 5,91 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz); 7,29 (s, 5H, C_6H_5). ^{13}C RMN: 0,44 (CH_3Si); 14,94 (CH_3); 43,88 (CH_2); 73,93 (CHOH); 126,40, 128,49 et 129,45 (CH ar); 134,43 (CH=); 138,67 (C ar); 145,50 (SiC=).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Z/E = 77/23) **3af**. Eb 60–62°C/0,05 Torr. IR: 3400 large (OH); 3310F, 2120f, 630F ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 1620m (CH=); 1255F, 850F, 760m (SiMe_3).

Isomère Z. ^1H RMN: 0,18 (s, 9H, SiMe_3); 1,79 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 1,95–2,20 (m, 2H, $\equiv\text{CH}$ et OH); 2,25–2,50 (m, 2H, CH_2); 4,15–4,50 (m, 1H, CHOH); 6,40 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,35 (CH_3Si); 17,36 (CH_3); 28,13 (CH_2); 70,34 ($\equiv\text{CH}$); 74,02 (CHOH); 81,50 ($\text{C}\equiv$); 135,23 (CH=); 141,44 (SiC=).

Isomère E. ^1H RMN: 0,10 (s, 9H, SiMe_3); 1,70 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 1,95–2,20 (m, 2H, $\equiv\text{CH}$ et OH); 2,25–2,50 (m, 2H, CH_2); 4,70–5,00 (m, 1H, CHOH); 5,87 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,26 (CH_3Si); 15,06 (CH_3); 27,50 (CH_2); 70,34 ($\equiv\text{CH}$); 71,06 (CHOH); 81,50 ($\text{C}\equiv$); 135,57 (CH=); 144,49 (SiC=).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Z/E = 77/23) **3ag**. Eb 65–67°C/0,05 Torr. IR: 3400 large (OH); 3310F, 2110f, 625F ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 1615m (CH=); 1250F, 835F, 850F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN: 0,11 et 0,18 (2s, 9H, SiMe_3); 0,85–1,30 (m, 3H, CH_3-CH); 1,55–1,90 (m, 3H, CH_3); 1,95–2,25 (m, 2H, $\equiv\text{CH}$ et OH); 2,30–2,80 (m, 1H, CH); 3,65–4,10 et 4,40–4,65 (2m, 1H, CHOH); 6,05 et 6,31 (2q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN (isomère Z): 0,56 (CH_3Si); 17,45 ($\text{CH}_3-\text{CH=}$); 18,01 (CH_3); 33,23 (CH); 70,88 ($\equiv\text{CH}$); 80,31 (CHOH); 85,62 ($\text{C}\equiv$); 139,09 (CH=); 140,37 (SiC=). ^{13}C RMN (isomère E): 0,26 (CH_3Si); 16,79 ($\text{CH}_3-\text{CH=}$); 18,01 (CH_3); 33,79 (CH); 70,88 ($\equiv\text{CH}$); 77,50 (CHOH); 85,62 ($\text{C}\equiv$); 138,13 (CH=); 143,55 (SiC=).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (Z/E = 69/31) **3ah**. Eb 92–94°C/0,1 Torr. IR: 3500 large (OH); 1735F, 1720F (C=O); 1615m (CH=C); 1030F (C-O-C); 1250F, 835F, 845F, 760m (SiMe_3).

Isomère Z. ^1H RMN: 0,19 (s, 9H, SiMe_3); 1,22 (t, 3H, CH_3-CH_2 , J 7,1 Hz); 1,75 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,30–2,55 (m, 2H, CH_2); 2,48 (s, 1H, OH); 4,12 (q, 2H, CH_2O , J 7,1 Hz); 4,40–4,70 (m, 1H, CHOH);

6,37 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,32 (CH_3Si); 14,10 (CH_3-CH_2); 17,36 (CH_3); 42,15 (CH_2); 60,50 (OCH_2); 72,05 (CHOH); 136,76 (CH=); 141,26 (SiC=); 172,56 (CO).

Isomère E. ^1H RMN: 0,17 (s, 9H, SiMe_3); 1,24 (t, 3H, CH_3-CH_2 , J 7,1 Hz); 1,66 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,48 (s, 1H, OH); 2,60–3,10 (m, 2H, CH_2); 4,14 (q, 2H, CH_2O , J 7,1 Hz); 4,95–5,25 (m, 1H, CHOH); 5,80 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,20 (CH_3Si); 14,10 (CH_3-CH_2); 14,91 (CH_3); 41,31 (CH_2); 60,60 (OCH_2); 68,88 (CHOH); 134,64 (CH=); 144,63 (SiC=); 172,77 (CO).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Z/E = 69/31) **3ai**. Eb 123–125°C/0,1 Torr. IR: 3400 large (OH); 1620F (N-C=O); 1250F, 840F, 755F (SiMe_3).

Isomère Z. ^1H RMN: 0,12 (s, 9H, SiMe_3); 1,08 (t, 6H, CH_3-CH_2 , J 7,1 Hz); 1,72 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,05–2,65 (m, 2H, CH_2); 3,01–3,45 (m, 4H, CH_2N); 4,35–4,60 (m, 1H, CHOH); 4,47 (s, 1H, OH); 6,36 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,38 (CH_3Si); 12,82 (CH_3-CH_2); 17,27 (CH_3); 39,79 (CH_2); 39,94 (CH_2N); 71,60 (CHOH); 136,58 (CH=); 141,17 (SiC=); 171,64 (N-CO).

Isomère E. ^1H RMN: 0,06 (s, 9H, SiMe_3); 1,04 (t, 6H, CH_3-CH_2 , J 7,1 Hz); 1,61 (d, 3H, CH_3 , J 6,9 Hz); 2,05–2,65 (m, 2H, CH_2); 3,01–3,45 (m, 4H, CH_2N); 4,47 (s, 1H, OH); 4,90–5,10 (m, 1H, CHOH); 5,75 (q, 1H, CH= , J 6,9 Hz). ^{13}C RMN: 0,14 (CH_3Si); 13,96 (CH_3-CH_2); 14,88 (CH_3); 38,66 (CH_2); 41,70 (CH_2N); 69,03 (CHOH); 133,77 (CH=); 145,17 (SiC=); 171,73 (N-CO).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (Z/E = 78/22) **3aj**. IR: 3400 large (OH); 1615m (CH=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe_3); 3090f, 3060f, 3030f, 1490m, 700F (C_6H_5). ^1H RMN: 0,02 et 0,07 (2s, 9H, SiMe_3); 1,60–2,10 (m, 4H, CH_3 et OH); 5,29 et 5,86 (2s, 1H, CHOH); 6,12 et 6,40 (2q, 1H, CH= , J 6,9 Hz); 7,10–7,60 (m, 5H, C_6H_5). ^{13}C RMN: 0,32 (CH_3Si); 15,33 et 17,42 (CH_3); 72,85 et 78,76 (CHOH); 126,02, 126,91, 127,09 et 128,05 (CH ar); 136,19 et 138,13 (CH=); 142,43 et 143,32 (SiC= et C ar).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ **3ak**. (Mélange de stéréoisomères). Eb 105–107°C/15 Torr. IR: 3400 large (OH); 3020f, 1690m (CH=CH); 970f (CH=CH E); 725f (CH=CH Z); 1250F, 835F, 845F, 760m (SiMe_3). ^1H RMN: 0,09–0,16 (m, 9H, SiMe_3); 1,55–1,85 (m, 7H, CH_3 et OH); 4,50–6,50 (m, 4H, CHOH et CH=). ^{13}C RMN: 0,23, 0,32 et 0,53 (CH_3Si); 13,00 et 13,27 ($\text{CH}_3-\text{CH=CH}$); 17,33 et 17,57 (CH_3); 67,96, 72,93, 73,42 et 77,09 (CHOH); 122,50, 125,21, 125,90 et 126,46 (CH_3-CH); 132,46, 135,00, 135,27 et 136,73 (CH=); 142,67 et 145,41 (SiC=).

$CH_3-CH=C(SiMe_3)-CH_2OH$ (*Z/E* = 63 / 37). Il a été préparé selon [25]; Eb 65°C/15 Torr. IR: 3330 large (OH); 1625m (CH=C); 1250F, 845F, 760m (SiMe₃).

Isomère *Z*. ¹H RMN: 0,16 (s, 9H, SiMe₃); 1,50 (s, 1H, OH); 1,77 (d, 3H, CH₃, *J* 6,8 Hz); 4,08 (s, 2H, CH₂); 6,26 (q, 1H, CH=, *J* 6,8 Hz). ¹³C RMN: -0,27 (CH₃Si); 17,36 (CH₃); 69,03 (CH₂); 138,58 (CH=); 140,10 (SiC=).

Isomère *E*. ¹H RMN: 0,08 (s, 9H, SiMe₃); 1,50 (s, 1H, OH); 1,72 (d, 3H, CH₃, *J* 6,8 Hz); 4,29 (s, 2H, CH₂); 5,95 (q, 1H, CH=, *J* 6,8 Hz). ¹³C RMN: -1,17 (CH₃Si); 14,43 (CH₃); 60,29 (CH₂); 136,99 (CH=); 141,65 (SiC=).

$CH_3-CH=C(SiMe_3)-CHOH-CH_3$ (*Z/E* = 67 / 33) **3al**. Il est isolé brut et utilisé tel quel, car il se déshydrate au cours de la distillation. IR: 3400 large (OH); 1620m (CH=C); 1255F, 840F, 760m (SiMe₃).

Isomère *Z*. ¹H RMN: 0,17 (s, 9H, SiMe₃); 1,22 (d, 3H, CH₃, *J* 6,3 Hz); 1,60–1,85 (m, 4H, CH₃-CH= et OH); 4,34 (q, 1H, CHOH, *J* 6,3 Hz); 6,33 (q, 1H, CH=, *J* 6,8 Hz). ¹³C RMN: 0,44 (CH₃Si); 17,27 (CH₃-CH=); 24,16 (CH₃); 72,14 (CHOH); 134,64 (CH=); 144,87 (SiC=).

Isomère *E*. ¹H RMN: 0,12 (s, 9H, SiMe₃); 1,01 (d, 3H, CH₃, *J* 6,3 Hz); 1,60–1,85 (m, 4H, CH₃-CH= et OH); 4,90 (q, 1H, CHOH, *J* 6,3 Hz); 5,78 (q, 1H, CH=, *J* 6,8 Hz). ¹³C RMN: 0,35 (CH₃Si); 14,65 (CH₃-CH=); 23,29 (CH₃); 68,77 (CHOH); 133,67 (CH=); 144,87 (SiC=).

$CH_3-CH=C(SiMe_3)-CHOH-C_2H_5$ (*Z/E* = 35 / 65) **3am**. IR: 3400 large (OH); 1615m (CH=C); 1250F, 840F, 760F (SiMe₃).

Isomère *Z*. ¹H RMN: 0,16 (s, 9H, SiMe₃); 0,90 (t, 3H, CH₃, *J* 7,2 Hz); 1,10–1,80 (m, 6H, CH₃CH=, CH₂ et OH); 4,04 (t, 1H, CHOH, *J* 6,3 Hz); 6,28 (q, 1H, CH=, *J* 6,4 Hz). ¹³C RMN: 0,47 (CH₃Si); 10,35 (CH₃-CH₂); 17,30 (CH₃); 30,46 (CH₂); 78,31 (CHOH); 135,89 (CH=); 143,50 (SiC=).

Isomère *E*. ¹H RMN: 0,09 (s, 9H, SiMe₃); 0,86 (t, 3H, CH₃, *J* 7,2 Hz); 1,10–1,80 (m, 6H, CH₃CH=, CH₂ et OH); 4,57 (t, 1H, CHOH, *J* 6,3 Hz); 5,84 (q, 1H, CH=, *J* 6,4 Hz). ¹³C RMN: 0,47 (CH₃Si); 10,53 (CH₃-CH₂); 14,97 (CH₃); 30,25 (CH₂); 74,14 (CHOH); 134,70 (CH=); 146,15 (SiC=).

$CH_3-CH(C_2H_5)-C(SiMe_3)=CH-OSiMe_3$ (*Z/E* = 22 / 78) **4am**. IR: 1610F, 1590F (CH=C); 1250F, 840F, 760F (SiMe₃). ¹H RMN: 0,07 (s, 9H, OSiMe₃); 0,18 (s, 9H, SiMe₃); 0,84 (t, 3H, CH₃-CH₂, *J* 7,1 Hz); 1,05 (d, 3H, CH₃, *J* 7,1 Hz); 1,30–1,65 (m, 2H, CH₂); 2,25–2,60 (m, 1H, CH); 6,20 (isomère *E*) et 6,60 (isomère *Z*) (2s, 1H, CH=). ¹³C RMN (isomère *E*): -0,45 et -0,03 (CH₃Si); 13,00 (CH₃-CH₂); 20,19 (CH₃); 29,20 (CH₂); 34,87 (CH); 122,23 (SiC=);

143,02 (CH=). ¹³C RMN (isomère *Z*): -0,45 et -0,03 (CH₃Si); 12,38 (CH₃-CH₂); 21,75 (CH₃); 30,37 (CH₂); 37,71 (CH); 122,23 (SiC=); 146,13 (CH=).

$CH_3-CH=C(SiMe_3)-CHOH-CH(CH_3)_2$ (*E*) **3an**. IR: 3620 et 3480F (OH); 1610m (CH=C); 1250F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,12 (s, 9H, SiMe₃); 0,77 et 1,04 (2d, 6H, CH₃, *J* 6,6 Hz); 1,45 (s, 1H, OH); 1,71 (d, 3H, CH₃-CH=, *J* 6,8 Hz); 1,55–2,05 (m, 1H, CH); 4,28 (d, 1H, CHOH, *J* 9,1 Hz); 5,97 (q, 1H, CH=, *J* 6,8 Hz). ¹³C RMN: 0,77 (CH₃Si); 15,48 (CH₃); 19,28 et 19,33 (CH₃CH); 33,80 (CH); 77,86 (CHOH); 136,31 (CH=); 144,96 (SiC=).

$CH_3-CH[CH(CH_3)_2]-C(SiMe_3)=CH-OSiMe_3$ (*E*) **4an**. IR: 1610F, 1590m (CH=C); 1250F, 850F, 750m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,07 (s, 9H, OSiMe₃); 0,18 (s, 9H, SiMe₃); 0,81 et 0,91 (2d, 6H, (CH₃)₂CH, *J* 6,1 Hz); 1,06 (d, 3H, CH₃, *J* 6,4 Hz); 1,60–2,25 (m, 2H, CH); 6,19 (s, 1H, CH=). ¹³C RMN: -0,42 et -0,06 (CH₃Si); 18,67 (CH₃); 21,48 et 22,46 ((CH₃)₂CH); 32,19 (CH); 40,72 (CH-C=); 122,02 (SiC=); 142,72 (CH=).

$CH_3-CH[CH(CH_3)_3]-C(SiMe_3)=CH-OSiMe_3$ (*E*) **4ao**. Eb 57°C/0,05 Torr. IR: 1610F, 1590m (CH=C); 1260F, 855F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,08 (s, 9H, OSiMe₃); 0,18 (s, 9H, SiMe₃); 0,89 (s, 9H, (CH₃)₃C); 1,06 (d, 3H, CH₃, *J* 7,2 Hz); 2,40 (q, 1H, CH, *J* 7,2 Hz); 6,26 (s, 1H, CH=). ¹³C RMN: -0,45 et 0,95 (CH₃Si); 15,63 (CH₃); 29,05 ((CH₃)₃C); 34,72 (C); 42,81 (CH); 120,20 (SiC=); 144,04 (CH=). Spectre de masse: *M* théorique: 272,19916; *M* trouvée: 272,1974. *m/e* (%): 272 (*M*⁺, 0,3); 215 ([CH₃-CH-C(SiMe₃)=CH-OSiMe₃]⁺, 100); 73 ([SiMe₃]⁺, 71,0); 53 ([CH₃-CH=C=CH]⁺, 70,1).

7.4.3. Produits obtenus avec **1b**

$CH_2=C(SiMe_3)-CHOH-CH_2-CH=CH_2$ **3bc**. IR: 3400 large (OH); 3080f, 1640m, 995F, 915F (CH₂=CH); 3060f, 935F (CH₂=); 1250F, 855F, 840F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,11 (s, 9H, SiMe₃); 2,00 (s, 1H, OH); 2,10–2,45 (m, 2H, CH₂); 4,10–4,40 (m, 1H, CHOH); 4,90–6,05 (m, 5H, CH₂= et CH=CH₂). ¹³C RMN: -0,72 (CH₃Si); 42,00 (CH₂); 74,50 (CHOH); 117,78 (CH₂=CH); 123,87 (CH₂=); 134,85 (CH=); 154,36 (SiC=).

$CH_2=C(SiMe_3)-CHOH-C_6H_5$ **3bj**. IR: 3400 large (OH); 3060f, 935m (CH₂=C); 1250F, 855F, 840F, 760m (SiMe₃); 3090f, 3030f, 1600f, 1490m, 700F (C₆H₅). ¹H RMN: 0,02 (s, 9H, SiMe₃); 2,22 (s, 1H, OH); 5,38 (s, 1H, CHOH); 5,55–5,65 et 5,90–6,05 (2m, 2H, CH₂=); 7,30–7,40 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C RMN: -0,93 (CH₃Si); 77,45 (CHOH); 124,17 (CH₂=);

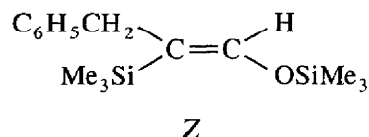
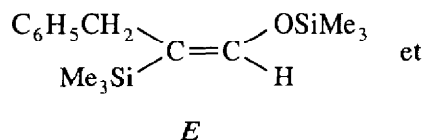
127,09, 127,87 et 128,23 (CH ar); 142,67 (C ar); 153,97 (SiC=).

$C_6H_5-CH_2-C(SiMe_3)=CH-OSiMe_3$ (Z/E = 15/85) **4bj**. IR: 1615F (CH=C); 1260F, 850F, 755m (SiMe₃); 3090f, 3035m, 1495m, 700m (C₆H₅).

Isomère E. ¹H RMN: -0,03 (s, 9H, OSiMe₃); 0,28 (s, 9H, SiMe₃); 3,61 (s, 2H, CH₂); 6,50 (s, 1H, CH=); 7,25–7,35 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C RMN: -1,02 et -0,42 (CH₃Si); 31,83 (CH₂); 116,56 (SiC=); 125,33, 127,90 et 128,76 (CH ar); 142,19 (C ar); 143,77 (CH=).

Isomère Z. ¹H RMN: -0,01 (s, 9H, OSiMe₃); 0,30 (s, 9H, SiMe₃); 3,40 (s, 2H, CH₂); 6,81 (s, 1H, CH=); 7,25–7,35 (m, 5H, C₆H₅). ¹³C RMN: -0,60 et -0,51 (CH₃Si); 37,41 (CH₂); 116,56 (SiC=); 125,63, 127,90 et 128,58 (CH ar); 142,19 (C ar); 143,77 (CH=).

Remarque: attribution des configurations Z et E



Le spectre ¹H RMN du mélange des deux isomères présente:

- deux singulets à 3,40 ppm et 3,61 ppm (intensités relatives: 15/85) caractéristiques de CH₂;

- deux singulets à 6,50 ppm et 6,81 ppm (intensités relatives: 85/15) caractéristiques des protons vinyliques.

L'étude par effet NOE, montre que l'irradiation à 3,40 ppm provoque une augmentation de l'intensité du signal à 6,81 ppm; par contre, l'irradiation à 3,61 ppm n'entraîne aucune modification de l'intensité des signaux à 6,50 ppm et 6,81 ppm. Ceci indique donc que les deux signaux de faible intensité (3,40 ppm et 6,81 ppm) correspondent à l'isomère Z où les protons du CH₂ et le proton vinylique sont spatialement voisins.

Nous avons ensuite déterminé la stéréochimie des autres éthers d'énols silylés par comparaison.

$CH_2=C(SiMe_3)-CHOH-CH_3$ **3bl**. Rdt = 60%; Eb 56–57°C/15 Torr; Litt. [6]: Eb 60–65°C/20 Torr. IR: 3350F (OH); 3050f, 910m (CH₂=); 1250F, 850F, 840F, 755m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,13 (s, 9H, SiMe₃); 1,23 (d, 3H, CH₃, J 6 Hz); 2,35 (s, 1H, OH); 4,20–4,65 (m 1H, CHOH); 5,25–5,40 et 5,70–5,85 (2m, 2H, CH₂=).

$CH_2=C(SiMe_3)-CHOH-C_2H_5$ **3bm**. IR: 3380 large (OH); 3050f, 930F (CH₂=); 1250F, 850F, 835F, 760m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,09 (s, 9H, SiMe₃); 0,88 (t, 3H, CH₃, J 7,1 Hz); 1,30–1,70 (m, 2H, CH₂); 1,88 (s, 1H, OH); 4,16 (t, 1H, CHOH, J 6,2 Hz); 5,38 et 5,72 (2d,

2H, CH₂=, J 2,5 Hz). ¹³C RMN: -0,63 (CH₃Si); 9,96 (CH₃); 29,95 (CH₂); 77,57 (CHOH); 123,87 (CH₂=); 155,08 (SiC=).

$C_2H_5-CH_2-C(SiMe_3)=CH-OSiMe_3$ (Z/E = 70/30) **4bm**. IR: 1610F (CH=C); 1260F, 850F, 755m (SiMe₃). ¹H RMN: 0,11 (s, 9H, OSiMe₃); 0,18 (s, 9H, SiMe₃); 0,70–1,00 (m, 3H, CH₃); 1,10–1,50 (m, 2H, CH₂); 1,75–2,25 (m, 2H, CH₂-C=); 6,25 (isomère E) et 6,62 (isomère Z) (2s, 1H, CH=). ¹³C RMN (isomère Z): -0,60 et -0,51 (CH₃Si); 13,69 (CH₃); 24,55 (CH₂); 33,65 (CH₂-C=); 117,43 (SiC=); 146,75 (CH=). ¹³C RMN (isomère E): -0,60 et -0,51 (CH₃Si); 14,35 (CH₃); 23,06 (CH₂); 28,34 (CH₂-C=); 117,72 (SiC=); 143,23 (CH=).

7.4.4. Produits obtenus avec 1c

$CH_3-CH=C(SiMe_3)-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH=CH_2$ (Z/E = 37/63) **3cc**. IR: 3570 et 3460F (OH); 3080m, 1640m, 1000m, 910m (CH=CH₂); 1250F, 850F, 835F, 760F (SiMe₃).

Isomère Z. ¹H RMN: 0,23 (s, 9H, SiMe₃); 1,27 (s, 3H, CH₃); 1,79 (d, 3H, CH₃-CH=, J 7,2 Hz); 1,96 (s, 1H, OH); 2,15–2,85 (m, 2H, CH₂); 4,90–5,25 (m, 2H, =CH₂); 5,45–6,15 (m, 1H, CH=); 6,25 (q, 1H, CH₃-CH=, J 7,2 Hz). ¹³C RMN: 2,47 (CH₃Si); 17,27 (CH₃-CH=); 28,93 (CH₃); 46,92 (CH₂); 76,28 (C); 118,56 (CH₂=); 132,31 (CH=); 134,16 (CH₃-CH=); 150,96 (SiC=).

Isomère E. ¹H RMN: 0,08 (s, 9H, SiMe₃); 1,37 (s, 3H, CH₃); 1,75 (d, 3H, CH₃-CH=, J 7,2 Hz); 1,96 (s, 1H, OH); 2,15–2,85 (m, 2H, CH₂); 4,90–5,25 (m, 2H, =CH₂); 5,45–6,15 (m, 2H, CH=). ¹³C RMN: 1,01 (CH₃Si); 16,64 (CH₃-CH=); 28,46 (CH₃); 46,81 (CH₂); 76,49 (C); 118,79 (CH₂=); 132,31 (CH=); 134,55 (CH₃-CH=); 150,96 (SiC=).

$CH_3-CH(C_6H_5)-C(SiMe_3)=C(CH_3)-OSiMe_3$ (E) **4cj**. IR: 1600F (C=C); 1250F, 845F, 760F (SiMe₃); 3080f, 3060f, 3020m, 1490m, 700F (C₆H₅). ¹H RMN: 0,01 (s, 9H, OSiMe₃); 0,17 (s, 9H, SiMe₃); 1,45 (d, 3H, CH₃, J 7,1 Hz); 2,02 (s, 3H, CH₃-C=); 4,25 (q, 1H, CH, J 7,1 Hz); 7,26 (s, 5H, C₆H₅). ¹³C RMN: 0,89 et 1,54 (CH₃Si); 18,19 (CH₃); 23,23 (CH₃-C=); 36,90 (CH); 118,65 (SiC=); 124,79, 127,12 et 127,60 (CH ar); 147,02 (C ar); 153,10 (SiOC=).

$CH_3-CH(C_2H_5)-C(SiMe_3)=C(CH_3)-OSiMe_3$ (E) **4cm**. IR: 1610F, 1590F (C=C); 1250F, 840F, 760F (SiMe₃). ¹H RMN: 0,12 (s, 9H, OSiMe₃); 0,18 (s, 9H, SiMe₃); 0,80 (t, 3H, CH₃-CH₂, J 7,1 Hz); 1,51 (d, 3H, CH₃, J 7 Hz); 1,05–1,65 (m, 2H, CH₂); 1,88 (s, 3H, CH₃-C=); 2,20–2,75 (m, 1H, CH). ¹³C RMN: 0,95 et 1,75 (CH₃Si); 13,18 (CH₃-CH₂); 19,69 (CH₃);

23,47 ($\text{CH}_3\text{-C=}$); 28,69 (CH_2); 36,24 (CH); 117,96 (SiC=); 152,27 (SiOC=). Spectre de masse: M théorique: 258,1835; M trouvée: 258,1826. m/e (%): 258 (M^+ , 4,0); 229 ($[\text{CH}_3\text{-CH-C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OSiMe}_3]^+$, 49,8); 81 ($[\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)]^+$, 14,5); 73 ($[\text{SiMe}_3]^+$, 100); 67 ($[\text{CH}_3\text{-CH=C=C}(\text{CH}_3)]^+$, 87,5).

7.4.5. Produits obtenus avec 1d

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ **3dc**. Eb 34°C/0,05 Torr. IR: 3560 et 3460F (OH); 3070f, 1640f, 995F, 915F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3060f, 925F ($\text{CH}_2=$); 1245F, 855F, 835F, 765m (SiMe_3). ^1H RMN: 0,13 (s, 9H, SiMe_3); 1,27 (s, 3H, CH_3); 1,85 (s, 1H, OH); 2,00–2,60 (m, 2H, CH_2); 4,90–6,05 (m, 5H, CH_2 et $\text{CH}=\text{CH}_2$). ^{13}C RMN: 0,44 (CH_3Si); 29,59 (CH_3); 47,40 (CH_2); 76,49 (C); 118,95 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 123,03 ($\text{CH}_2=$); 134,13 (CH=); 159,61 (SiC=). Spectre de masse: M théorique: 184,12833; M trouvée: 184,1286. m/e (%): 184 (M^+ , 0,1); 169 ($[\text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2]^+$, 0,6); 128 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-CHO}$, 11,4); 127 ($[\text{CH}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-CH-CH}_3]^+$, 100); 73 ($[\text{SiMe}_3]^+$, 48,3); 53 ($[\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}]^+$, 15,5).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OSiMe}_3$ (E) **4dj**. IR: 1610F ($\text{C}=\text{C}$); 1250F, 845F, 750m (SiMe_3); 3080f, 3060m, 3020m, 1490m, 735m, 695F (C_6H_5). ^1H RMN: 0,16 (s, 9H, OSiMe_3); 0,23 (s, 9H, SiMe_3); 2,12 (s, 3H, CH_3); 3,60 (s, 2H, CH_2); 7,30 (s, 5H, C_6H_5). ^{13}C RMN: 0,44 et 0,77 (CH_3Si); 22,85 (CH_3); 34,43 (CH_2); 111,58 (SiC=); 125,94, 126,79 et 127,09 (CH ar); 142,70 (C ar); 154,18 (SiOC=).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OSiMe}_3$ (E) **4dm**. IR: 1610F ($\text{C}=\text{C}$); 1250F, 840F, 750m (SiMe_3). ^1H RMN: 0,10 (s, 9H, OSiMe_3); 0,18 (s, 9H, SiMe_3); 0,86 (t, 3H, CH_3 , J 6,4 Hz); 1,00–1,45 (m, 2H, CH_2); 1,87 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$); 1,85–2,10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-C=}$). ^{13}C RMN: 0,44 et 0,71 (CH_3Si); 14,38 (CH_3); 22,88 ($\text{CH}_3\text{-C=}$); 23,66 (CH_2); 31,32 ($\text{CH}_2\text{-C=}$); 113,70 (SiC=); 152,69 (SiOC=).

Bibliographie

- [1] E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981, pp. 44–82 et références citées.
- [2] W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1983, pp. 79–113 et références citées.
- [3] I. Fleming, J. Dunoguès et R. Smithers, The electrophilic substitution of allylsilanes and vinylsilanes, dans *Organic Reactions*, Vol. 37, Wiley, New York, 1989, pp. 57–575 et références citées.
- [4] R.P. Hsung, *Synth. Commun.*, 24 (1994) 181.
- [5] A.B. Smith III, P.A. Levenberg, P.J. Jernis, R.M. Scarborough, Jr. et P.M. Wovkulich, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1501.
- [6] H. Okumoto et J. Tsuji, *Synth. Commun.*, 12 (1982) 1015.
- [7] M. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall, New York, 1954, (a) p. 196; (b) p. 5.
- [8] E.I. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. I, J. Wiley, New York, 1980, pp. 127–133 et références citées.
- [9] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1985, pp. 712–714 et références citées.
- [10] G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 1 et références citées.
- [11] D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 440 (1992) 277.
- [12] L. Duhamel, J. Gralak et A. Bouyanzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 1763 et références citées.
- [13] G. Stork et P.F. Hudrlik, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4462 et 4464.
- [14] Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura et I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4025.
- [15] T.H. Chan, W. Mychajlowskij et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, 16 (1977) 1605.
- [16] P. Brownbridge, Silyl enol ethers in synthesis — Part I, *Synthesis*, (1983) 1 et références citées.
- [17] P. Brownbridge, Silyl enol ethers in synthesis — Part II, *Synthesis*, (1983) 85 et références citées.
- [18] F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83 et références citées.
- [19] M. Gaudemar, *Ann. Chim. Fr.*, 1 (1956) 161; M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974; M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1475.
- [20] Ch. Prévost, Ph. Miginiac et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2485.
- [21] L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- [22] J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3244.
- [23] J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2418.
- [24] H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 728.
- [25] M.R. Johnson et B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1041.