

Preliminary communication

NOUVELLE PREPARATION DU BIS(TRIMETHYLSILYL)-1,3 PROPYNE, INTERMEDIAIRE DE SYNTHESE

MICHEL LAGUERRE, JACQUES DUNOGUES et RAYMOND CALAS

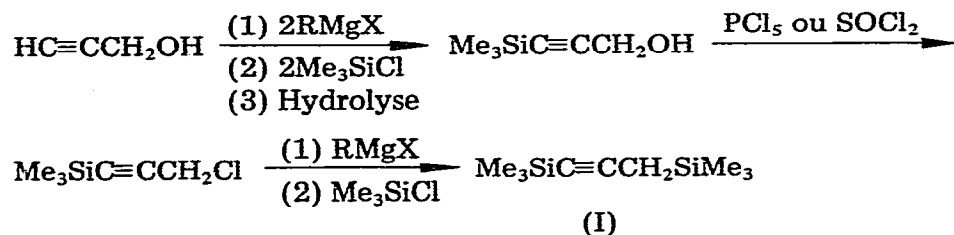
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (n° 35), Université de Bordeaux I-351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 18 novembre 1977)

Summary

The 1,3-bis(trimethylsilyl)propyne can be easily prepared by reductive silylation of $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OR}$ ($\text{R} = \text{Me}$, SiMe_3) by the $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ reagent.

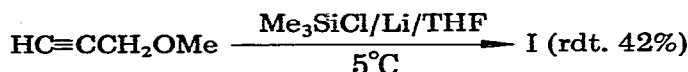
Le bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne est un intermédiaire de synthèse recherché car il possède, en plus d'une triple liaison, deux groupes triméthylsilyles très labiles puisque l'un est en position propargylique et l'autre en position acétylénique: aussi ce dérivé a-t-il déjà donné lieu à diverses applications (synthèse du premier acide allène sulfonique [1], du triméthylsilyllallène [2], d'une cétone α -allénique [3] ou d'alcools propargyliques [4]). Bien que ce dérivé puisse être obtenu par lithiation, puis silylation de l'allène à côté de divers autres produits [5] la voie la plus pratique d'accès était la suivante [1]:



Comme on le voit, la préparation de ce dérivé était longue et le rendement global le plus souvent inférieur à 40%.

Dans le cadre de nos recherches de modèles organosiliciés utilisables à la synthèse organique, nous avons envisagé la silylation directe de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$ et de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$ par le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ et obtenu les résultats suivants.

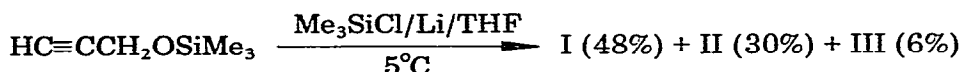
Avec $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$



À côté du dérivé attendu aisément séparable du milieu réactionnel, nous observons la formation d'un produit dont les spectres IR et RMN correspondent à $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (*Z* ou *E*) (II, rdt. 30%).

En outre, il se forme un mélange de deux dérivés tétrasiliciés (12 et 13%) donnant après distillation un seul composé qui peut correspondre à $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (III, rdt. 25%).

Avec $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$



I est toutefois plus difficile à séparer ici du fait de la présence de deux autres composés qui n'ont pas été identifiés.

Si l'on tient compte de la facilité d'obtention de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$ (silylation quantitative de l'alcool propargylique) et de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$ à partir de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [6], on voit que la méthode proposée est plus rapide et plus pratique que les méthodes préexistantes.

Notons que nous n'avons pas observé une transposition acétylène—allène comparable à la transposition allylique mise en évidence lors de la silylation d'alcools allyliques par $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ [7].

Partie expérimentale

Le mode opératoire utilisé est semblable à celui habituellement suivi pour la silylation des hydrocarbures ou éthers monoaromatiques [8,9].

La pureté des produits a été contrôlée par CPV (colonnes SE 30 1/8 inch; 3 m à 10% sur Chromosorb P; débit 20 ml/min).

I. Eb. $75^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$; IR $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2175 cm^{-1} ; RMN ^1H (δ (ppm); solvant CCl_4 ; réf. int. CHCl_3 à 7.27) on observe deux signaux à 0.22 (18 H) (2 SiMe_3) et 1.57 (2 H) (CH_2) alors que dans CDCl_3 les deux groupes silyles sont distincts (0.6 et 0.12 alors que le groupe CH_2 se situe à 1.42).

II. Eb. $118^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$; IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1550 cm^{-1} ; RMN ^1H : 3 singulets à 0.19 (9 H), 0.21 (9 H) et 0.25 (9 H) (groupes SiMe_3): 1 doublet (J 1 Hz) à 2.09 (2 H) ($\text{C}=\text{CH}_2$) et 1 doublet (J 1 Hz) à 5.85 (1 H) ($\text{CH}=\text{C}$). RMN ^{29}Si (δ (ppm); CDCl_3 ; réf. int. TMS) 3 signaux à -0.53 (CH_2Si), -5.39 et -11.99 (atomes de silicium en position vinylique [10]). Le produit contient de petites quantités d'une impureté non identifiée.

Bien que nous pensions que II ait une structure *E* (pour des raisons stériques), nous n'avons pu déterminer par RMN la stéréochimie de ce composé.

III. Le résidu de la distillation ayant permis la récupération de I et II est débarrassé des polymères et produits d'oxydation par filtration sur silice et élution par 200 ml de pentane: III est le produit restant. RMN: ^1H : 3 signaux à 0.17 (9 H), 0.19 (9 H) et 0.22 (élargi) (18 H) (groupes SiMe_3) le reste des

protons constitue un massif (4 H) entre 0.88 et 1.60. ^{29}Si : on observe 4 signaux à 6.19, 6.07, 2.61 et 1.14 ppm.

Bibliographie

- 1 P. Bourgeois et G. Merault, C.R. Acad. Sci., sér. C, 273 (1971) 714.
- 2 P. Bourgeois et G. Merault, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C44.
- 3 P. Bourgeois, G. Merault, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 145.
- 4 G. Deleris, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 43.
- 5 F. Jaffe, J. Organometal. Chem., 23 (1970) 53.
- 6 J.F. Gillespie et C.C. Price, J. Org. Chem., 22 (1957) 780.
- 7 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 279.
- 8 M. Laguerre, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 49.
- 9 M. Laguerre, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem., 120 (1976) 319.
- 10 J. Schraml et J.M. Bellama, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 6, Academic Press, New York, 1976, p. 203.