

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Catherine HAMMAECHER

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : Chimie organique

Sujet :

**Acylsilanes et bis(acylsilanes) : nouvelles méthodologies de synthèse et
nouvelles réactivités**

soutenue le 6 juillet 2007 devant le jury

Pr Antonella Capperucci.

Pr Thierry Brigaud

Dr Norbert Hoffmann

Pr Jean-Philippe Bouillon

Pr Charles Portella

Professeur à l'Université de Florence, Italie

Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de
Reims

Professeur à l'Université de Rouen

Professeur à l'Université de Reims

Ce mémoire est l'aboutissement d'un travail effectué au sein de l'unité de recherche associée au CNRS (UMR 6519) «Réactions Sélectives et Applications», dans l'équipe «Hétérochimie Organique» dirigée par Monsieur le Professeur Charles Portella. Je tiens en premier lieu à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder lors de ce projet.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur Jean-Philippe Bouillon, co-directeur de thèse, pour sa participation active à ces travaux. Je le remercie pour m'avoir guidée et fait bénéficier de son expérience.

J'exprime ma gratitude à Madame le Professeur Antonella Capperucci et à Monsieur le Professeur Thierry Brigaud d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je suis reconnaissante envers Monsieur le Docteur Norbert Hoffmann d'avoir accepté de faire partie du jury. Je le remercie également pour son aide et ses précieux conseils en photochimie.

Je tiens également à remercier Monsieur le Docteur Jacques Muzart et Madame le Professeur Sandrine Bouquillon de m'avoir accueillie cette année dans leur laboratoire et de m'avoir permis de terminer ma thèse dans les meilleures conditions.

J'adresse mes sincères remerciements au Docteur Philippe Bertus pour m'avoir initiée au monde de la recherche au cours de mes stages de maîtrise et de DEA.

Je remercie les Docteurs Fabien Massicot, Ariane Bercier, Céline Damez, Sonia Bironneau, Sophie Goumain, Anna Zawisza, mes collègues Caroline, Stéphanie, Benjamin, et l'ensemble des chercheurs et étudiants que j'ai eu le plaisir de côtoyer pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su faire régner dans le laboratoire.

Je remercie chaleureusement ma famille, mes amis Sandrine, Vincent, Isabel, Karine, Delphine, Julie, Nathalie, Marie-Pierre et tous les autres pour leur soutien. Merci à Nassera pour tous ces bons moments partagés durant ces huit années de «vie commune».

J'adresse un remerciement tout particulier au Docteur Sébastien Canneaux pour son

attention et son soutien constants au cours de ces quatre dernières années.

Mes remerciements s'adressent aussi au personnel de l'unité, Mesdames Martine Berly, Jacqueline Keller et Sylvie Lanthony, Messieurs Henri Baillia, Dominique Harakat et Christian Delafontaine.

Enfin je remercie la Région Champagne-Ardenne et le CIES Sorbonne pour les aides financières dont j'ai bénéficié.

LISTE DES ABREVIATIONS

AIBN	azo(bisisobutyronitrile)
Alk	alkyle
APTS	acide para-toluènesulfonique
Ar	aryle
Bn	benzyle
Bt	benzotriazole
BuLi	butyllithium
CAN	nitrate de cérium et d'ammonium
Cat	catalyseur
CCM	chromatographie sur couche mince
CPV	chromatographie en phase vapeur
Cy	cyclohexyle
DCC	1,3-dicyclohexylcarbodiimide
DME	diméthoxyéthane
DMF	N,N-diméthylformamide
EP	éther de pétrole
éq.	équivalent
HMPT	hexaméthylphosphortriamide
IBX	acide iodoxobenzoïque
<i>i</i>Pr	isopropyle
IR	infra-rouge
LDA	hydrure de lithium et d'aluminium
<i>m</i>-CPBA	acide métachloroperbenzoïque
NBS	N-bromosuccinimide
NMO	N-méthyl-morpholine N-oxyde
NMP	N-méthyl-pyrrolidin-2-one
NOE	Nuclear Overhauser Effect
Pf	point de fusion
Ph	phényle
ppm	partie par million
Rdt	rendement
Rf	rapport frontal

RMN résonance magnétique nucléaire
SMHR spectrométrie de masse haute résolution
T.A. température ambiante
TBAF fluorure de tétrabutylammonium
TBS *tert*-butyldiméthylsilyle
TES triéthylsilyle
Tf triflate (trifluorométhanesulfonate)
THF tétrahydrofurane
TIPS *tris*-isopropylsilyle
TMS triméthylsilyle
TPPTS triphénylphosphine trisulfonate de sodium
TT taux de transformation

SOMMAIRE

Introduction générale.....	11
Chapitre 1 : Bibliographie.....	15
1) Préparation d'acylsilanes et de bis(acylsilanes).....	17
a) Synthèse d'acylsilanes.....	17
i) Synthèse d'acylsilanes simples.....	17
(a) Par réaction d'oxydation.....	20
Oxydation d' α -hydroxysilanes.....	20
A partir d' α,α -dibromobenzylsilanes.....	20
A partir d'intermédiaires diazosilylés.....	20
(b) Par hydroboration-oxydation d'alcyne-silanes.....	21
(c) A partir d'éthers d'énol.....	21
(d) Par silylation d'espèces métalliques.....	23
ii) Synthèse d'acylsilanes fonctionnalisés.....	23
(a) A partir d'époxydes.....	23
(b) A partir de diols.....	24
iii) Synthèse d'acylsilanes cycliques.....	25
(a) A partir de vinylsilanes cycliques.....	25
(b) Par hydrolyse de dithianes silylés cycliques.....	26
iv) Synthèse de bis(acylsilanes).....	27
(a) Synthèses de bis(acylsilanes) de type I.....	28
Synthèse de 1,5-, 1,6-, 1,7- et 1,8-bis(acylsilanes) par	
alkylation/déthiocétalisation de bis(trialkylsilyldithianes).....	29
Synthèse de 1,4-bis(acylsilanes) type I par substitution de bis(triflates) par	
le 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane.....	30
Synthèse de 1,4- et 1,5-bis(acylsilanes) type I par silylation de 1,2-bis([1,3]-	
dithian-2-yl)éthane.....	31
(b) Préparation de bis(acylsilanes) fonctionnalisés (β -(hydroxy)- et β -oxo-	
bis(acylsilanes)).....	31
(c) Synthèse de bis(acylsilanes) type II.....	32
2) Réactivité des acylsilanes et des bis(acylsilanes).....	33
a) Réactions d'acylsilanes et de bis(acylsilanes) sans réarrangement de Brook.....	33
i) Addition de réactifs de Grignard d'organolithiens et d'organozinciques.....	34
ii) Réactions de cyclisation.....	35
b) Transformations d'acylsilanes et de bis(acylsilanes) impliquant le réarrangement de	
Brook.....	37
i) Application de la séquence addition radicalaire- réarrangement.....	39
ii) Application de la séquence addition nucléophile- réarrangement.....	39
(a) Synthèse régiosélective d'énoxysilanes.....	39
(b) Synthèse de difluoroénoxysilanes.....	40
(c) Application à la synthèse de 2,2-difluoro-3-trialkylsilyl-1,3-cétols cycliques.....	41
(d) Addition nucléophile d'ions cyanures.....	42
Synthèse de dérivés d'acide maloniques fonctionnalisés à partir de	
monoacylsilanes.....	42
Etude de la cyclisation des bis(acylsilanes) sous l'action des cyanures.....	43

3) Métathèse de dérivés silylés.....	45
a) Généralités sur la réaction de métathèse.....	45
b) La réaction de métathèse appliquée aux éthers d'énol silylés.....	49
c) La réaction de métathèse appliquée aux allylsilanes.....	53
d) La réaction de métathèse appliquée aux vinylsilanes.....	57
4) Réactivité photochimique.....	66
a) La réactivité photochimique des composés carbonylés : aldéhydes et cétones	66
i) Les transitions électroniques du carbonyle.....	66
ii) La réaction de Norrish I.....	68
iii) La réaction de Norrish II.....	68
iv) La photoréduction.....	69
v) La réaction de Paternò-Büchi	69
b) La réactivité photochimique des acylsilanes.....	70
i) Formation du siloxycarbène.....	70
ii) Réactivité du siloxycarbène.....	71
iii) Réactivité photochimique des acylsilanes dans les solvants halogénés.....	73
iv) La réaction de Norrish II vs formation du siloxycarbène.....	74
v) Application de la photochimie des acylsilanes à la préparation d'antitumoraux... 81	
 Chapitre 2 : Evaluation des éthers d'énol et des thioéthers d'énol C-trialkylsilylés comme intermédiaires dans la synthèse d'acylsilanes.....	85
1) Introduction	87
2) Préparation des synthons bis(silylés) oxygénés	89
3) Application de la réaction de Peterson aux substrats oxygénés	90
4) Préparation des synthons bis(silylés) soufrés.....	92
5) Application de la réaction de Peterson aux synthons soufrés	93
6) Conversion des thioéthers d'énol en acylsilanes.....	96
7) Application à la synthèse de bis(acylsilanes) à silicium externes (type I).....	97
8) Tentative de fonctionnalisation de l'acylsilane lors de l'étape d'hydrolyse.....	98
9) Conclusion.....	100
 Chapitre 3 : Synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes.....	101
1) Introduction	103
2) Objectifs - Choix des méthodes de synthèse.....	103
3) Rappels bibliographiques.....	105
4) Synthèse d'allyl et vinyl(benzoyl)silanes	106
a) Tentative de synthèse d'allyl et vinyl(benzoyl)silanes <i>via</i> les dérivés du benzotriazole	
b) Synthèse d'allyl- et vinyl(benzoyl)silanes <i>via</i> les dithianes.....	106
i) La réaction de déthiocétalisation.....	108
ii) Essais préliminaires de déthiocétalisation : I ₂ /CaCO ₃ , MeI/CH ₃ CN, «Clay-cop», C.A.N.....	108
iii) Tentatives de déthiocétalisation par des iodes hypervalents : IBX et bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.....	110
5) Synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes aliphatiques	111
a) Synthèse d'allyl et vinyl(acyl)silanes aliphatiques <i>via</i> les dérivés du benzotriazole	
i) Application à la synthèse d' acylsilanes monoinsaturés.....	111
(a) Application à la synthèse de l'allyl(acyl)silane	111
(b) Tentative de synthèse d'un vinyl(acyl)silane.....	112

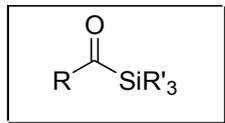
ii) Tentatives de synthèse d'acylsilanes bis(insaturés).....	112
iii) Mise au point de l'hydrolyse	114
(a) Tentatives de déprotection en milieu acide	114
(b) Tentatives de déprotection en milieu basique.....	114
(c) Tentatives de déprotection en milieu acide de Lewis.....	115
iv) Tentatives d'extension de la méthode à des acylsilanes diversement substitués.....	119
b) Synthèse d'acylsilanes aliphatiques à partir des dithianes.....	121
i) Synthèse d'acylsilanes aliphatiques monoinsaturés.....	121
ii) Synthèse d'un acylsilane aliphatique bis(insaturé) par silylation/allylation du 1,3-dithiane.....	121
6) Conclusion.....	122
Chapitre 4 : Réactivité en métathèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes.....	125
1) Introduction.....	127
2) Objectifs-cibles.....	127
3) Tentative de synthèse d'acylsilanes cycliques insaturés par métathèse de fermeture de cycle.....	128
a) Métathèse de fermeture de cycle appliquée aux acylsilanes bis(insaturés).....	128
b) Métathèse de fermeture de cycle appliquée au 2-(diméthylallylsilyl)-2-allyl-1,3-dithiane	129
c) Métathèse de fermeture de cycle appliquée aux intermédiaires dérivés du benzotriazole	131
4) Synthèse de bis(acylsilanes) par métathèse croisée.....	134
a) Métathèse croisée appliquée aux acylsilanes.....	134
i) Tentatives de « self-cross-metathesis » (SCM).....	134
ii) Tentatives de métathèse croisée.....	135
b) Métathèse croisée appliquée aux dithianes.....	135
c) Métathèse croisée appliquée aux intermédiaires dérivés du benzotriazole.....	137
5) Conclusion et perspectives	138
Chapitre 5 : Réactivité photochimique d'allyl(acyl)silanes.....	141
1) Introduction et hypothèse de travail.....	143
2) Détermination des conditions réactionnelles.....	145
3) Irradiation d'allyl(acyl)silanes.....	146
a) Application au benzoyl(allyldiméthyl)silane.....	146
b) Application à l'allyl(diméthyl)(undécanoyl)silane.....	146
c) Généralisation.....	148
d) Influence de la concentration.....	150
i) Cas du undécanoyl(diméthylallyl)silane.....	150
ii) Cas des 2 autres acylsilanes : (cyclohexanylméthanoyl)(diméthylallyl)silane et (3-phénylpropanoyl)(diméthylallyl)silane.....	151
e) Influence du solvant.....	151
f) Irradiation du undécanoyl(diméthylallyl)silane dans l'acétonitrile en présence de 10 équivalents de diéthylfumarate.....	152
4) Interprétation des résultats : la réaction de Paternò-Büchi.....	152
a) Différence de réactivité dérivés aliphatiques/dérivé aromatique.....	154
b) Chimio- et régiosélectivité.....	155
5) Conclusion.....	157

Conclusion et perspectives.....	159
Partie expérimentale.....	165
REFERENCES.....	223

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le silicium est le second élément le plus abondant (28%) de la croûte terrestre après l'oxygène (49%). On le trouve principalement dans la nature à l'état de silice (SiO_2) ou de silicate (SiO_4)²⁻ et les applications utilisant le silicium sous ces formes restent très importantes^[1]. La proximité entre le silicium et le carbone dans la classification périodique suggère que leurs propriétés chimiques soient assez similaires. Le silicium possède cependant quelques propriétés spécifiques intéressantes qui en font un élément remarquable en synthèse organique. Sa grande taille, sa faible électronégativité et ses propriétés orbitales ont suscité un vif intérêt d'où son introduction dans les molécules organiques. Parmi les nombreux composés organosilylés synthétisés et utilisés en chimie organique (vinylsilanes, allylsilanes...) se trouvent les acylsilanes ou silyl cétones. Leur première synthèse a été réalisée par Brook en 1957^[2]. Depuis les acylsilanes ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur propriétés spectroscopiques inhabituelles mais surtout de leurs propriétés chimiques.

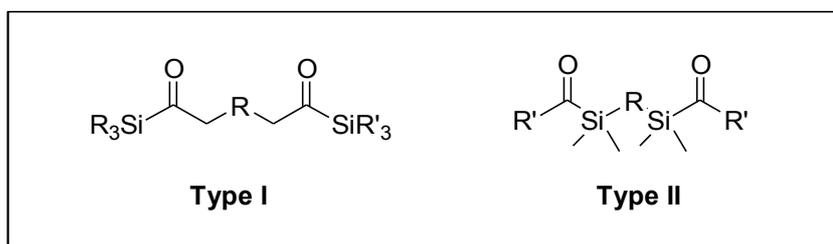


En infra-rouge, la valeur de la bande d'absorption d'un carbonyle d'acylsilane est plus basse que pour une simple cétone, 1645 cm^{-1} pour un acylsilane aliphatique et 1620 cm^{-1} pour un acylsilane aromatique. En RMN ^{13}C , le déplacement chimique du carbonyle CO est très élevé ($\sim 250 \text{ ppm}$) par rapport à celui des dérivés carbonylés classiques ($190\text{-}200 \text{ ppm}$).

Les acylsilanes sont les composés «acyl-métal» présentant la chimie la plus diversifiée. Ils possèdent les propriétés des composés carbonylés et à ce titre un acylsilane peut par exemple être utilisé comme un équivalent d'aldéhyde^[3]. Ils présentent par ailleurs des propriétés spécifiques dues à l'oxophilie du silicium. Ainsi l'addition nucléophile ou l'excitation UV peut induire une migration du silicium du carbone à l'oxygène (réarrangement dit de Brook). Cette propriété a largement été exploitée au laboratoire pour accéder à des éthers silylés de perfluoroénols^[4] et développée de nombreuses applications en chimie organofluorée.

Bien que beaucoup moins étudiés, les bis(acylsilanes) ont fait l'objet de divers travaux, en

particulier au laboratoire^{[5] [6] [7] [8]}. Diverses méthodes de préparation de composés à silicium externes (type I) ont été proposées alors que les bis(acylsilanes) à siliciums internes (type II) restent très peu étudiés^[9].



Un des objectifs de nos travaux consistait à explorer de nouvelles approches pour la synthèse de bis(acylsilanes) de type II. Nous avons d'abord envisagé une méthode basée sur la formation d'éthers d'énol ou d'énethiol, qui s'est révélée peu performante pour des bis(acylsilanes), mais qui apporte une contribution originale à la panoplie des méthodes de synthèse d'acylsilanes. Les résultats de cette étude font l'objet du chapitre II.

Une approche totalement différente est abordée dans les chapitres III et IV. Nous avons considéré que le lien entre les atomes de silicium pouvait être réalisé par métathèse croisée, ce qui nécessitait la préparation d'acyl(vinyl)silanes et d'acyl(allyl)silanes, dont seul un représentant était décrit dans la littérature. Ce travail a permis par la même occasion d'étudier la métathèse cyclisante en vue d'accéder à des acylsilanes cycliques insaturés.

Enfin, ces acylsilanes portant une insaturation sur un des substituants du silicium constituant une famille de composés originaux, nous avons étudié leur réactivité photochimique. Cette étude fait l'objet du cinquième et dernier chapitre de cette thèse.

Avant d'aborder les résultats de nos travaux, nous présentons dans un premier chapitre quelques éléments bibliographiques en rapport avec les objectifs de cette thèse.

Chapitre 1 : Bibliographie

Chapitre 1 : BIBLIOGRAPHIE

1) Préparation d'acylsilanes et de bis(acylsilanes)^{[10][11]}

a) Synthèse d'acylsilanes

i) Synthèse d'acylsilanes simples

Les deux principales stratégies permettant d'accéder aux acylsilanes reposent sur deux types de silylation différents : la silylation nucléophile (Voie A) et la silylation électrophile (Voie B) (Schéma I. 1).

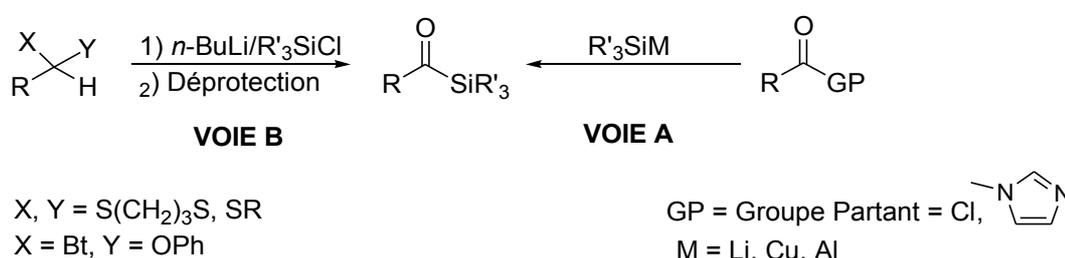


Schéma I. 1

La silylation nucléophile est le plus souvent effectuée sur des dérivés d'acide, la source d'ions R₃Si⁻ provenant d'un réactif organométallique dans lequel le silicium est lié à un métal plus électropositif que lui.

Plusieurs synthèses utilisant la silylation nucléophile ont été décrites dans la littérature. Par exemple, la synthèse d'acyl tris(triméthylsilyl)silanes et d'acyl alkylbis(triméthylsilyl)silanes **2** est réalisée à partir de chlorures d'acyle **1** en présence du silyllithium correspondant (Schéma I. 2)^{[10][11]}. Une autre voie utilise des silylcuprates **3** et a également donné de bons résultats pour la préparation d'acylsilanes simples **4** (Schéma I. 3)^[12].

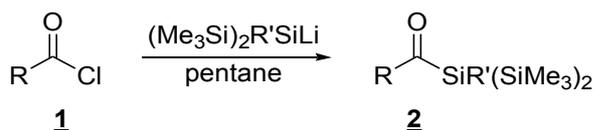
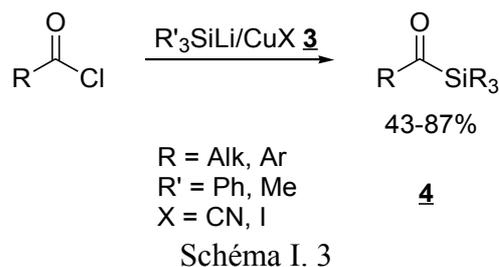
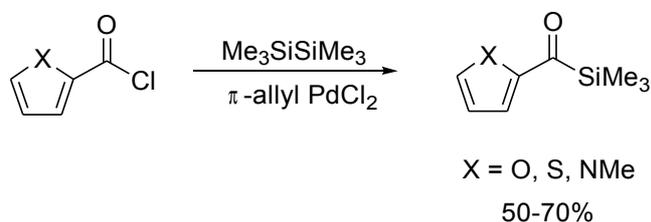


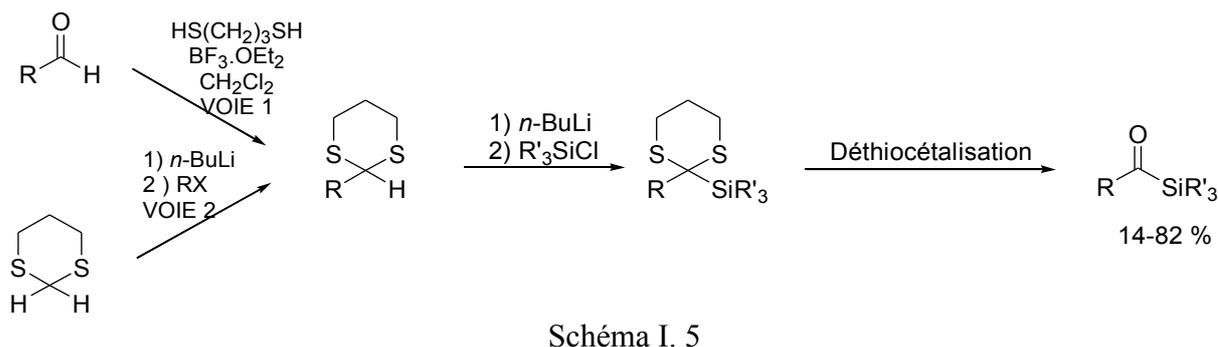
Schéma I. 2



Le couplage pallado-catalysé de chlorures d'acyle aromatiques a été appliqué avec succès à la préparation d'acylsilanes aromatiques divers, difficilement accessibles par d'autres voies^[13] (Schéma I. 4)



L'approche la plus générale pour la synthèse d'acylsilanes par silylation électrophile est basée sur l'hydrolyse de 2-silyl-1,3-dithiocétals, en particulier les dithianes, développée par Brook^[14] et Corey^[15] en 1967 (Schéma I. 5).



Le dithiane silylé est obtenu en deux étapes, par thiocétalisation d'aldéhyde /silylation (Voie 1) ou par alkylation/silylation de 1,3-dithiane (Voie 2). Ce dithiane est ensuite déthiocétalisé pour conduire à l'acylsilane .

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les difficultés rencontrées lors de l'étape

de déprotection. En effet, actuellement aucune méthode vraiment générale de déthiocétalisation n'a été décrite, cette étape étant fortement dépendante des groupements portés par le silicium et de la partie acyle. Cependant le nombre croissant de ces méthodes et l'apparition récente de nouveaux agents de déthiocétalisation permettent d'envisager l'utilisation des dithianes pour la préparation de nouveaux types d'acylsilanes.

Différentes méthodologies impliquant d'autres acétals ont également été développées. Par exemple, l'hydrolyse de 1-[alcoxy(trialkylsilyl)alkyl]benzotriazoles **5** proposée par Katritzky^[16] conduit à la formation d'acylsilanes aliphatiques. Cette méthode présente l'avantage de nécessiter une simple hydrolyse acide et de pouvoir être étendue à divers halogénures d'alkyle (Schéma I. 6).

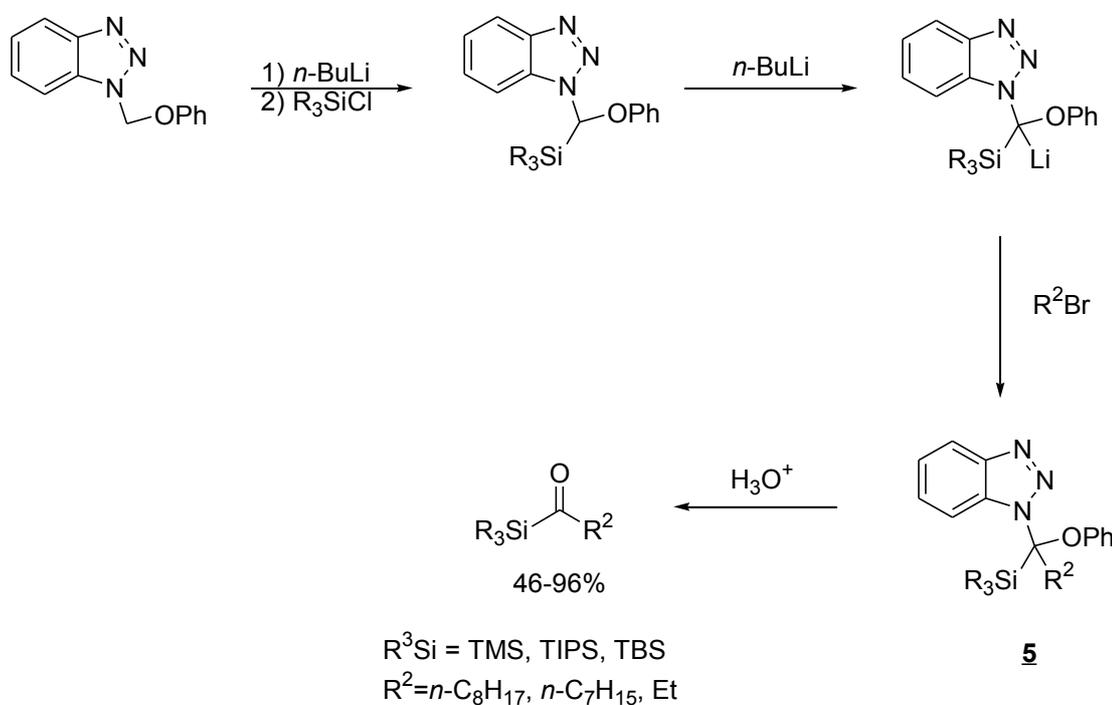


Schéma I. 6

D'autres nombreuses méthodes de préparation d'acylsilanes ont été rapportées dans la littérature. Elles ne seront que succinctement décrites.

(a) Par réaction d'oxydation

➤ Oxydation d' α -hydroxysilanes^[17]

L'oxydation de Swern appliquée à des α -hydroxysilanes, eux-mêmes obtenus à partir d'éthers silylés, est une méthode de synthèse d'acylsilanes (Schéma I. 7)

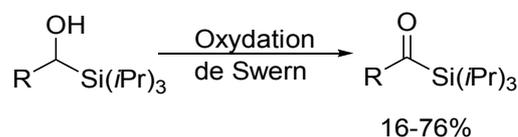


Schéma I. 7

L'oxydation chromique d'alcools α,α -bis(silylés) permet également d'aboutir aux acylsilanes par rupture d'une liaison carbone-silicium^[18] (Schéma I.8)

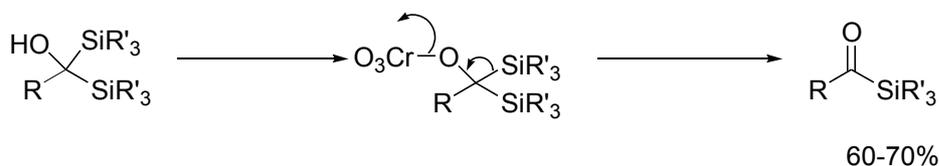


Schéma I. 8

➤ A partir d' α,α -dibromobenzylsilanes^[19]

Plusieurs aroylsilanes ont été préparés avec de bons rendements par hydrolyse sur silice de l' α,α -dibromobenzylsilane correspondant. Cette réaction, bien qu'efficace, reste limitée par la disponibilité des substrats *gem*-dihalogénés (Schéma I. 9).

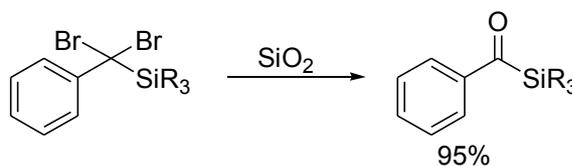


Schéma I. 9

➤ A partir d'intermédiaires diazosilylés^[20]

Une méthode assez générale pour la synthèse d'acylsilanes aliphatiques, impliquant des intermédiaires diazosilylés, a été décrite. Le dérivé lithié du triméthylsilyl diazométhane réagit avec les halogénures d'alkyle pour donner du triméthylsilyldiazoalcane qui, après oxydation,

donne l'acylsilane correspondant (Schéma I. 10)

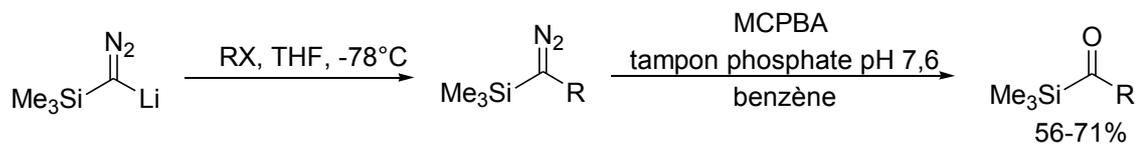


Schéma I. 10

(b) Par hydroboration-oxydation d'alcynylsilanes^[21]

L'accessibilité aisée des substrats de départ rend l'hydroboration-oxydation d'alcynylsilanes générale et attractive (Schéma I. 11). L'hydroboration de l'alcynylsilane conduit à un trivinyborane qui est oxydé en trivinyborate par la triméthylamine N-oxyde. Après hydrolyse, l'acylsilane est obtenu.

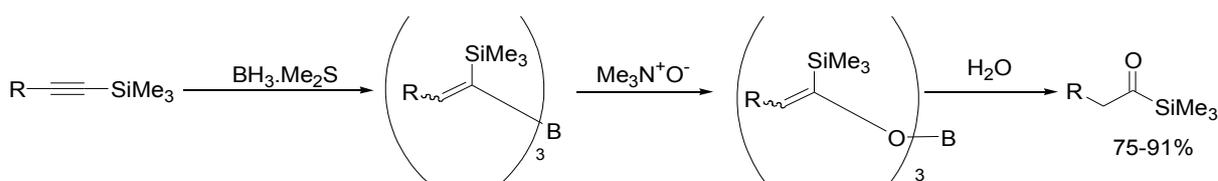


Schéma I. 11

(c) A partir d'éthers d'énol^{[10][11]}

Les éthers d'énol silylés **6** sont des précurseurs directs d'acylsilanes. Ils peuvent être obtenus par différentes méthodes, à partir de substrats divers (Schéma I. 12) Les voies **A**, **B** et **E** correspondent à des réactions silylacyloïnes. La voie **C** consiste à synthétiser un α -acylsilyllithium à partir d'un α -silyllithium. Après échange lithium/silicium puis silylation, l'éther d'énol silylé **6** est obtenu. Enfin, la voie **D** consiste à former un énolate de thioester puis à le silyler. Le composé **6** est obtenu après réduction et silylation.

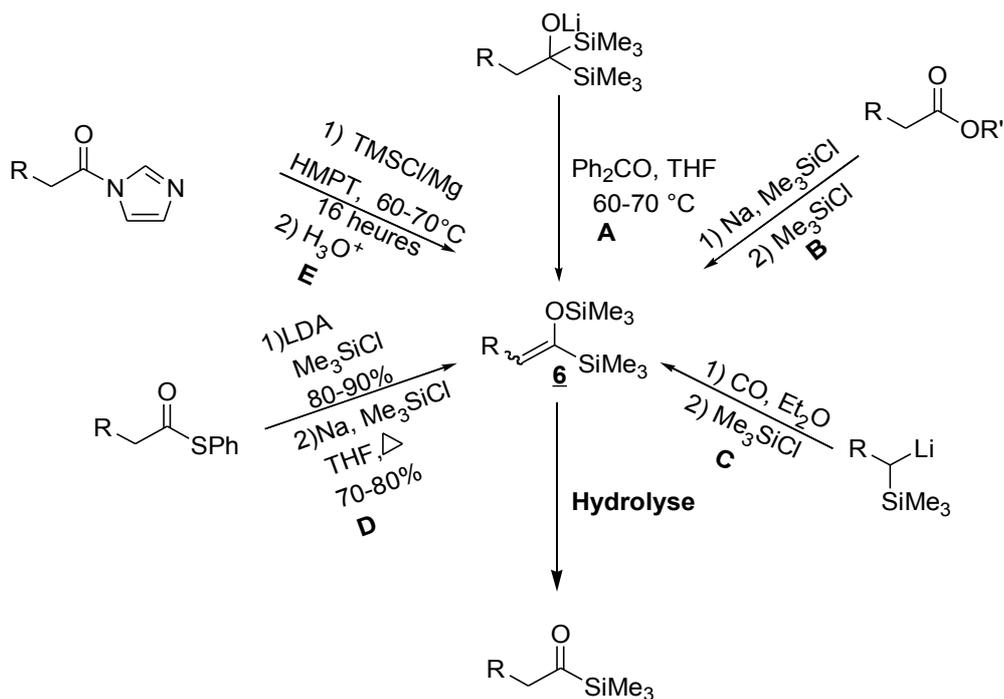


Schéma I. 12

L'acétyltriméthylsilane a été obtenu par une voie impliquant un éther d'énol silylé, via une séquence silylation-hydrolyse acide de l'éthyl(vinyl)éther^[22](Schéma I. 13).

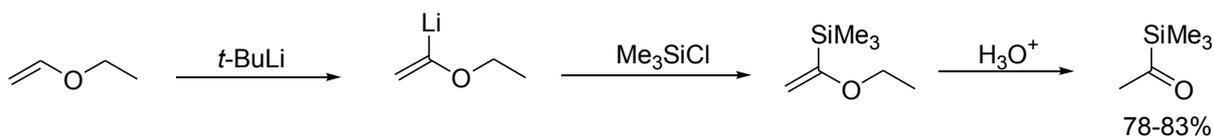


Schéma I. 13

Une autre approche, proposée par Yoshida ^[23], permet la synthèse d'acylsilanes à partir d'aldéhydes par une homologation d'un carbone. Elle consiste à effectuer sur le méthoxybis(triméthylsilyl)méthane **7** une oléfination de Peterson. L'éther d'énol silylé obtenu est ensuite facilement hydrolysé en milieu acide. Cette stratégie est facile à mettre en œuvre et peut être appliquée à de nombreux aldéhydes (Schéma I. 14). De plus, elle présente peu d'inconvénients lors de l'étape de déprotection. Le développement de cette réaction sera décrit dans le chapitre II.

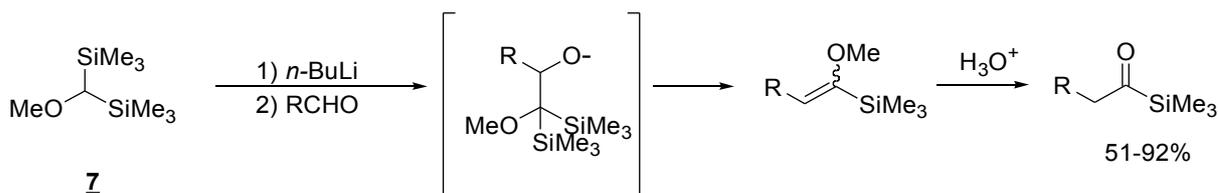


Schéma I. 14

(d) Par silylation d'espèces métalliques ^[24]

La carbonylation d'un alkyllithium suivi d'une étape de silylation est une des méthodes de préparation d'acylsilanes les plus directes mais elle nécessite de très basses températures et n'est pas applicable à la synthèse d'arylsilanes (Schéma I. 15)

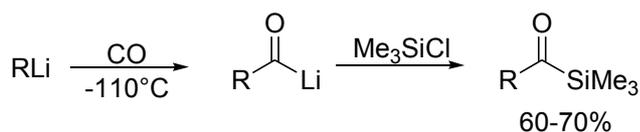


Schéma I. 15

ii) Synthèse d'acylsilanes fonctionnalisés

Des méthodes permettant d'accéder à des acylsilanes fonctionnalisés (β -oxo(acylsilanes), β -hydroxy(acylsilanes) et acylsilanes α,β -insaturés) ont été développées au sein de notre laboratoire.

(a) A partir d'époxydes ^[25]

La réaction d'un équivalent de 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane **8** avec l'époxyde **9** conduit au produit **10**. (Schéma I. 16). L'échange silicium/lithium est évité par l'ajout de TMSCl et le dithiane **11** est obtenu. Après déthiocétalisation, le β -hydroxy-(acylsilane) **12** est formé. Il peut donner, par oxydation de Swern, le β -oxo(acylsilane) **13** correspondant. L'acylsilane α,β -insaturé **14** peut être obtenu par réaction de déshydratation. Cette séquence a été appliquée avec succès à la synthèse d'acylsilanes dérivés de sucre (Schéma I. 16).

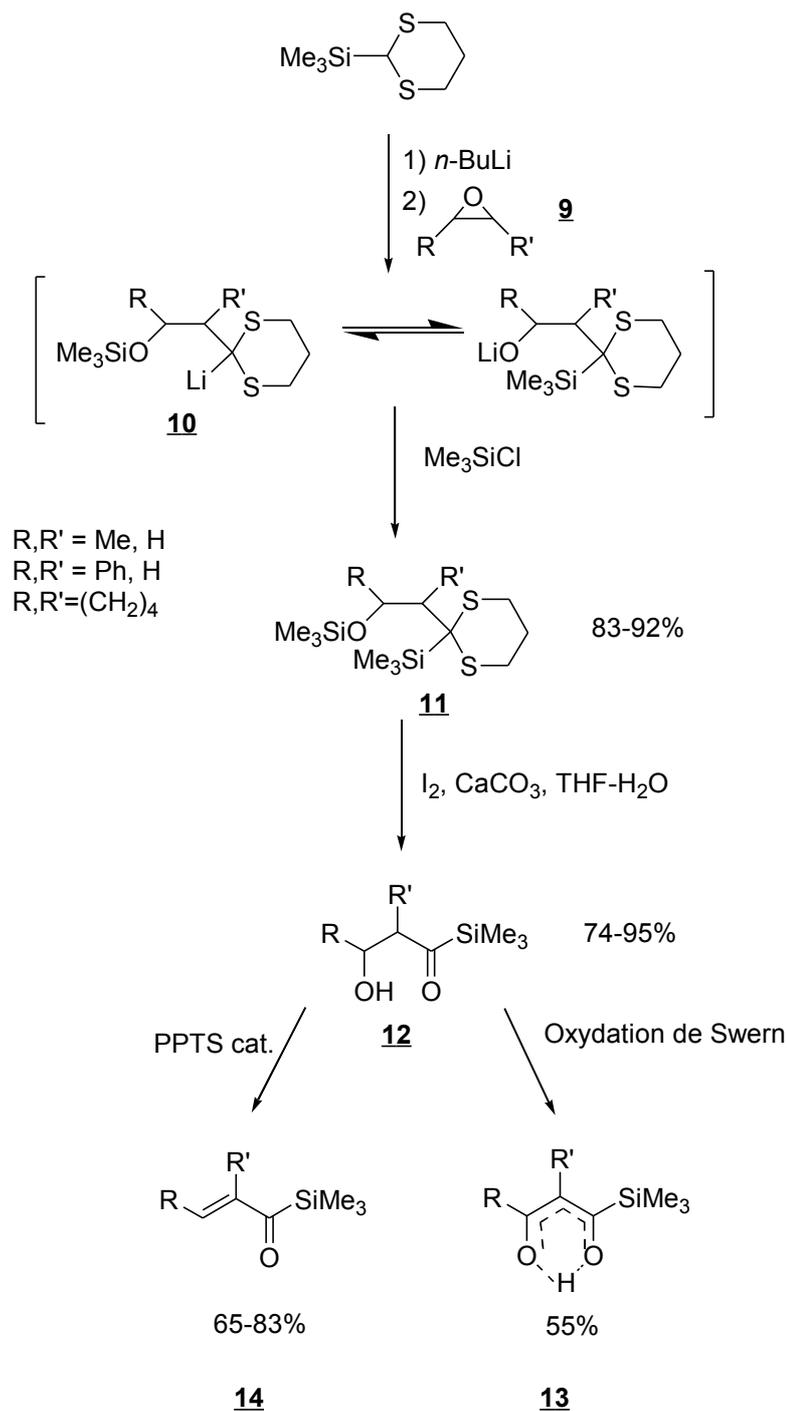


Schéma I. 16

(b) A partir de diols^[26]

La deuxième méthode implique des diols vicinaux. Les sulfates cycliques **15** (Schéma I. 17) sont préparés en deux étapes à partir de ces diols. En présence de 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane, l'ouverture régiospécifique du sulfate **15** conduit à la formation du dithiane β-

hydroxylé. Après déthiocétalisation, l'acylsilane **16** est obtenu. Il peut donner, par oxydation de Swern, le β -oxo(acylsilane) **17** correspondant.

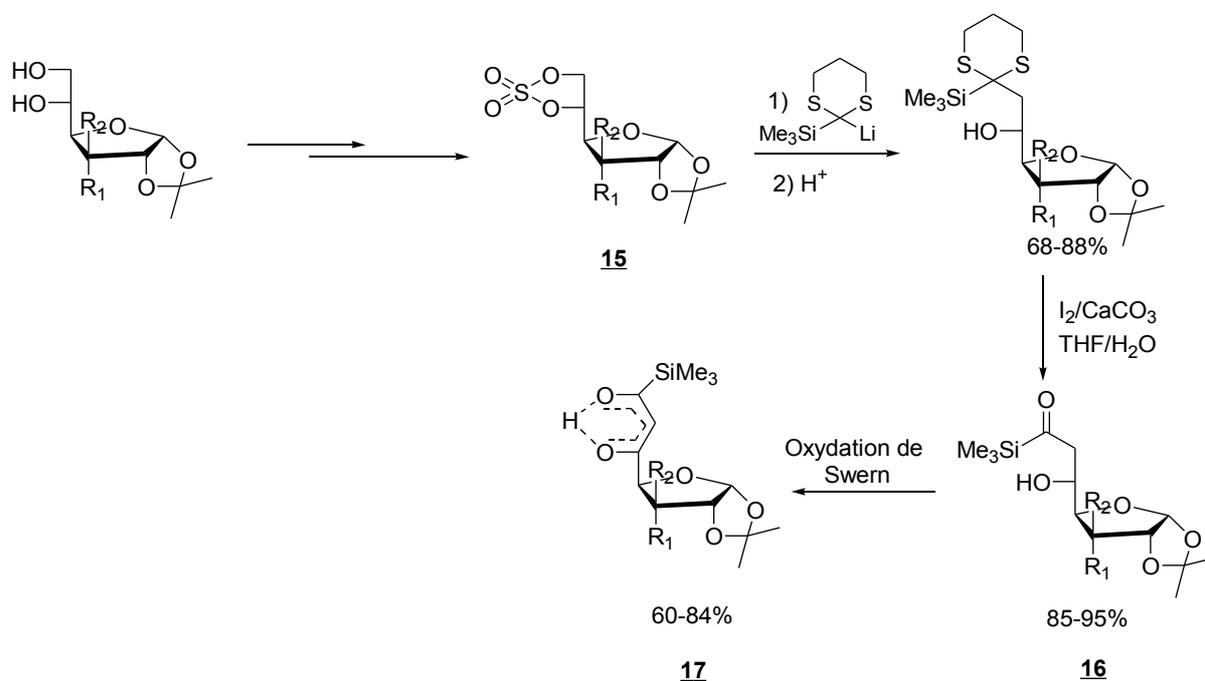


Schéma I. 17

iii) Synthèse d'acylsilanes cycliques

Les travaux concernant la synthèse d'acylsilanes cycliques ne sont pas récents. Les deux seules méthodes existantes ont été décrites par A.G. Brook dans les années 1960-1970 et concernent la préparation d'acylsilanes cycliques saturés. A notre connaissance, aucun exemple de synthèse d'acylsilanes cycliques insaturés n'apparaît dans la littérature.

(a) A partir de vinylsilanes cycliques ^[27]

La première synthèse d'acylsilanes cycliques a été proposée par A.G. Brook et J.B. Pierce en 1965. Elle consiste à effectuer une hydroboration sur un vinylsilane cyclique **18**. L' α -hydroxysilane **19** est ensuite oxydé pour donner l'acylsilane cyclique **20** (Schéma I. 18).

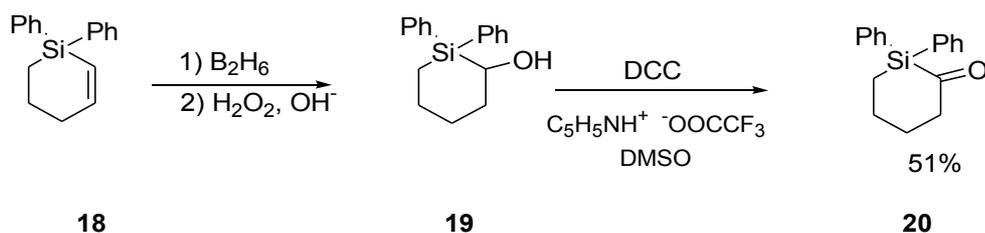


Schéma I. 18

La diphénylsilacyclohexanone **20**, seul acylsilane cyclique synthétisé par cette méthode, est instable à l'air, en particulier en solution.

(b) Par hydrolyse de dithianes silylés cycliques ^[28]

En 1975, le développement de la chimie des dithianes permet à A.G. Brook et H.W. Kucera de proposer une autre synthèse d'acylsilanes cycliques. Cette méthode consiste à réaliser une hydrosilylation, à partir d'un chlorosilane **21**, sur un composé linéaire halogéné portant une insaturation terminale **22**. Le composé silylé **23** obtenu est mis en réaction avec le 1,3-dithiane en présence d'un équivalent de base. Le dithiane **24** obtenu est déprotonné par du *n*-BuLi et donne, par réaction intramoléculaire, un dithiane cyclique **25** qui est ensuite déthiocétalisé pour conduire à l'acylsilane **26** (Schéma I. 19). Cette méthode, plus générale que la précédente, a permis la préparation d'un certain nombre d'acylsilanes cycliques saturés ($n = 1, 2, 3$; $R = \text{Ph}, \text{Me}$).

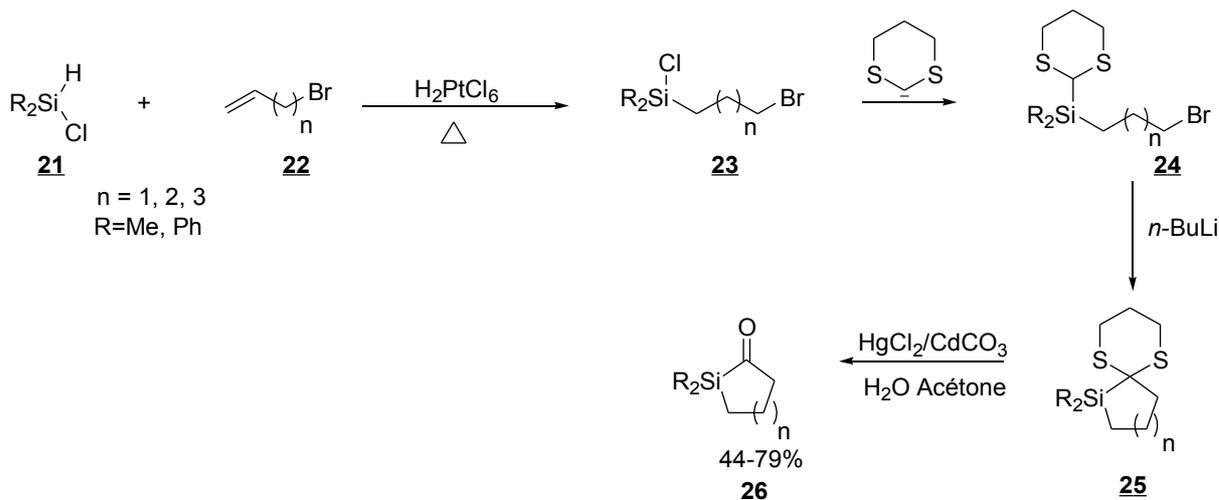


Schéma I. 19

iv) Synthèse de bis(acylsilanes)

On distingue deux types de bis(acylsilanes) : les bis(acylsilanes) de **type I** à silicium externes et les bis(acylsilanes) de **type II** à silicium internes (Schéma I. 20).

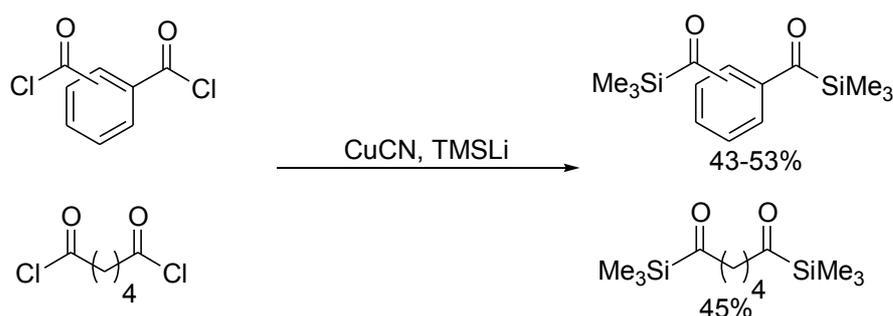


Schéma I. 20

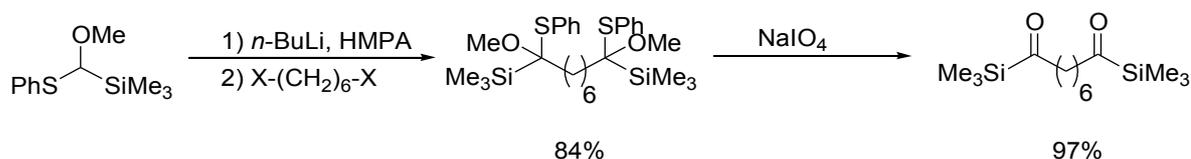
Les bis(acylsilanes) sont des composés offrant un potentiel de transformations important puisqu'ils combinent les propriétés des composés dicarbonylés à celles propres aux acylsilanes (en particulier le réarrangement de Brook créant la possibilité de réactions intramoléculaires). En dépit de cela, leur chimie a été relativement peu explorée. Même si les premiers travaux concernant la préparation de bis(acylsilanes) apparaissent dans la littérature à la fin des années 1980, des synthèses plus générales ont été développées plus récemment dans notre laboratoire.

(a) Synthèses de bis(acylsilanes) de type I

Les premières synthèses de bis(acylsilanes) sont basées sur des méthodes établies pour les acylsilanes et adaptées à des précurseurs bis(fonctionnalisés). En 1988, Ricci *et coll.*^[12] proposent une réaction de silylcupration de dichlorure d'acyle, assez générale, permettant la préparation de bis(acylsilanes) (phtaloyldisilanes ortho, méta, para et adipoylsilane) avec des rendement moyens (Schéma I. 21)



Cependant, la voie d'accès la plus générale aux bis(acylsilanes) est celle employant les réactifs «umpolung». En 1985, Mandai *et coll.*^[29] décrivent la synthèse de l'hexandioylsilane par bis(alkylation) du méthoxy(phénylthio)triméthylsilylméthane, suivi d'une oxydation par le MCPBA ou le NaIO₄ de l'intermédiaire obtenu. Cependant, seul ce composé a pu être obtenu par cette méthode qui n'est donc pas générale (Schéma I. 22).



La voie des dithianes a également été employée par Tsai *et coll.*^[30]. Elle a permis l'obtention de plusieurs bis(acylsilanes) avec de bons rendements par condensation de 2 équivalents de 2-lithio-2-trialkylsilyl-1,3-dithiane sur un dérivé dibromé, suivi d'une déthiocétalisation des bis(dithianes) obtenus par l'oxyde de mercure (II) (Schéma I. 23).

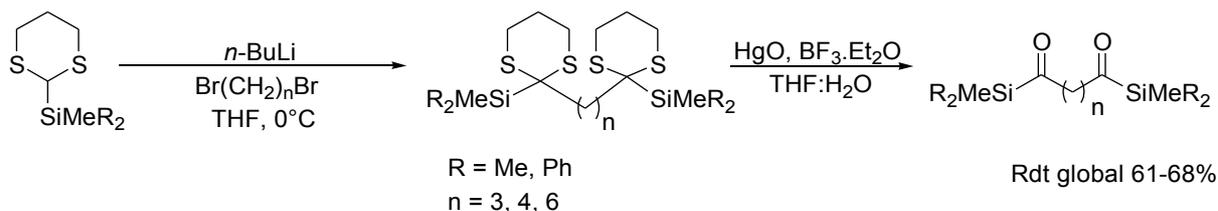


Schéma I. 23

Rdt global 61-68%

L'utilisation de la chimie des dithianes pour la préparation des bis(acylsilanes) a par la suite été davantage exploitée par notre laboratoire.

➤ Synthèse de 1,5-, 1,6-, 1,7- et 1,8-bis(acylsilanes) par alkylation/déthiocétalisation de bis(trialkysilyldithianes)

L'extension de la méthode proposée par Tsai à d'autres dérivés dihalogénés et la mise au point de nouvelles conditions de déthiocétalisation utilisant la Chloramine T, l'iodométhane ou l'iode ont été étudiées dans notre laboratoire^[5]. Cette stratégie a permis de préparer des bis(acylsilanes) originaux, avec des rendements moyens à bons. Elle a de surcroît pu être étendue à la préparation de bis(acylsilanes) portant deux groupement silylés distincts^[6] par utilisation d'un dérivé dihalogéné dissymétrique (Schéma I. 24).

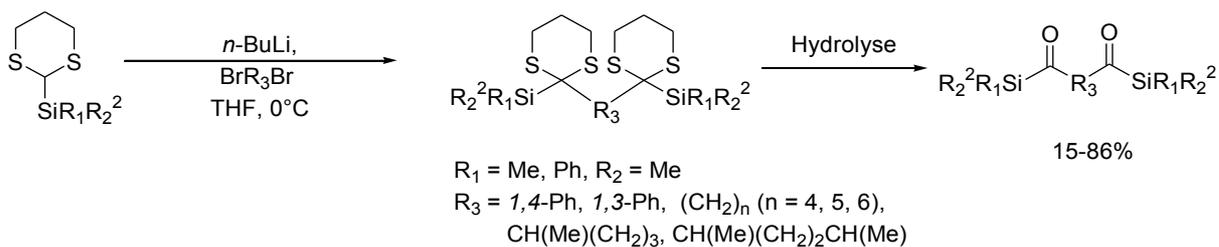


Schéma I. 24

15-86%

➤ Synthèse de 1,4-bis(acylsilanes) type I par substitution de bis(triflates) par le 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane^[7]

Les premiers 1,4-bis(acylsilanes) ont été préparés au sein de notre laboratoire selon un mode opératoire assez similaire mais utilisant des 1,2-bis(triflates). En effet, la réaction du 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane **8** avec des composés 1,2-dihalogénés ne conduit pas au bis(dithiane) souhaité mais à un produit de dimérisation **27**, probablement par le biais d'une réaction halophile (Schéma I. 25). Au contraire, la substitution nucléophile de bis(triflates) par le 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane **8** a permis d'obtenir les bis(dithianes) désirés **28** avec des rendements modérés à bons. Après déthiocétalisation, selon différents procédés dépendant des substrats (Hg(ClO₄)₂, CaCO₃, THF/H₂O ou MeI, CaCO₃, MeCN/H₂O), les bis(acylsilanes) **29** sont généralement obtenus avec des rendements corrects.

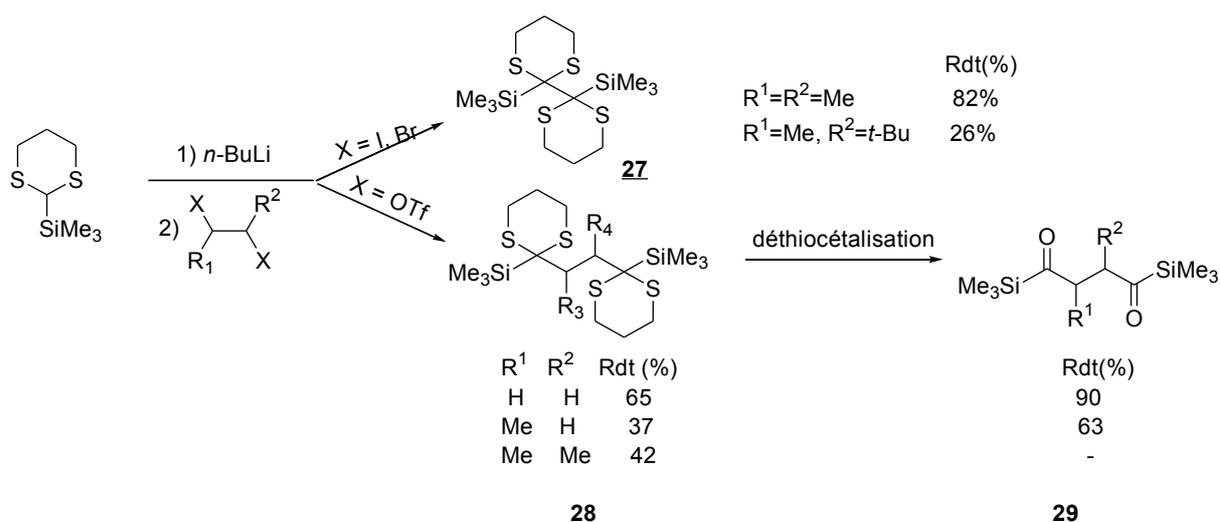


Schéma I. 25

Cependant cette méthode n'a pu être étendue aux 1,3-dithianes portant un groupement silylé encombré tels que SiMe₂tBu et SiMePh₂. Pour pallier ce problème, une autre approche, consistant à effectuer la silylation de 1,2-bis([1,3]dithian-2-yl)éthane, a alors été envisagée.

➤ Synthèse de 1,4- et 1,5-bis(acylsilanes) type I par silylation de 1,2-bis([1,3]-dithian-2-yl)éthane

La silylation de 1,2-bis([1,3]-dithian-2-yl)éthane **30** est générale et conduit aux 1,4-bis(acylsilanes) **31** avec de bons rendements même en présence de groupements silylés encombrés. Elle a ensuite été étendue à la préparation de bis(acylsilanes) silylés de façon dissymétrique (Schéma I. 26).

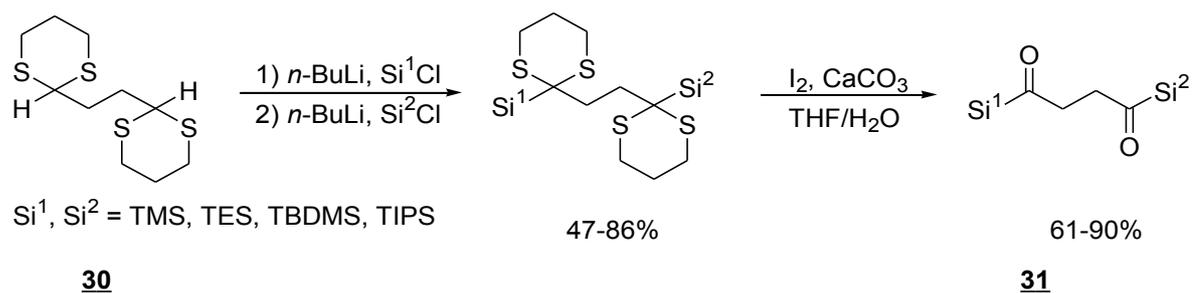


Schéma I. 26

(b) Préparation de bis(acylsilanes) fonctionnalisés (β -(hydroxy)- et β -oxo-bis(acylsilanes)).^[8]

Enfin une dernière méthode utilisant les dithianes et l'épichlorhydrine a été utilisée pour la préparation de β -(hydroxy)- et β -oxo-bis(acylsilanes).

Deux équivalents de 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane **8** réagissent avec l'épichlorhydrine pour donner le bis(dithiane) **32** après ajout de TMSCl. Après déthiocétalisation le β -hydroxy-bis(acylsilane) **33** est formé, et peut donner, par oxydation de Swern, le β -oxo-bis(acylsilane) **34** correspondant (Schéma I. 27).

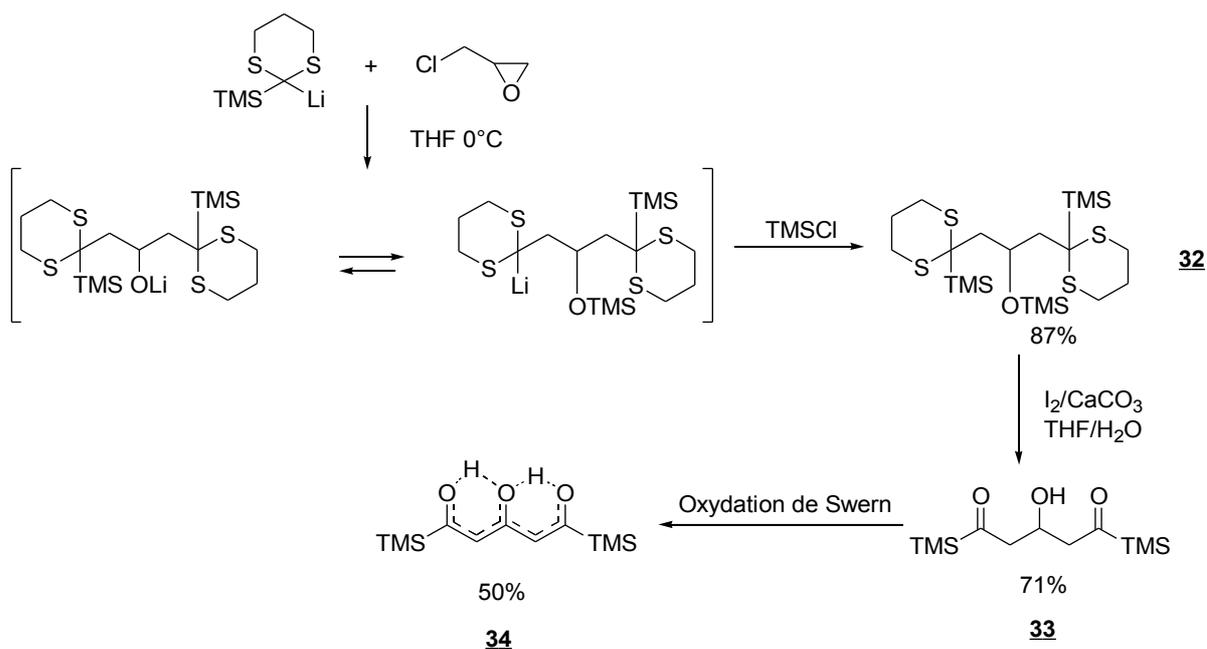


Schéma I. 27

(c) Synthèse de bis(acylsilanes) type II

Malgré leurs propriétés intéressantes (en particulier sous l'action de nucléophile pouvant conduire à des édifices moléculaires plus élaborés par des transformations basées sur le principe de «l'agrape moléculaire»), la préparation de bis(acylsilanes) à siliciums internes (type II) est relativement peu documentée. Seuls de rares exemples apparaissent dans la littérature^{[31][32][33]}.

En 2002, notre laboratoire a développé une synthèse assez générale de bis(acylsilanes) à siliciums internes^[9] Cette méthode consiste à effectuer la substitution nucléophile de dichlorodisilanes ou dichlorosiloxanes par un 2-lithio-2-alkyl-1,3-dithiane puis à déthiocétaliser le bis(dithiane) obtenu (Schéma I. 28).

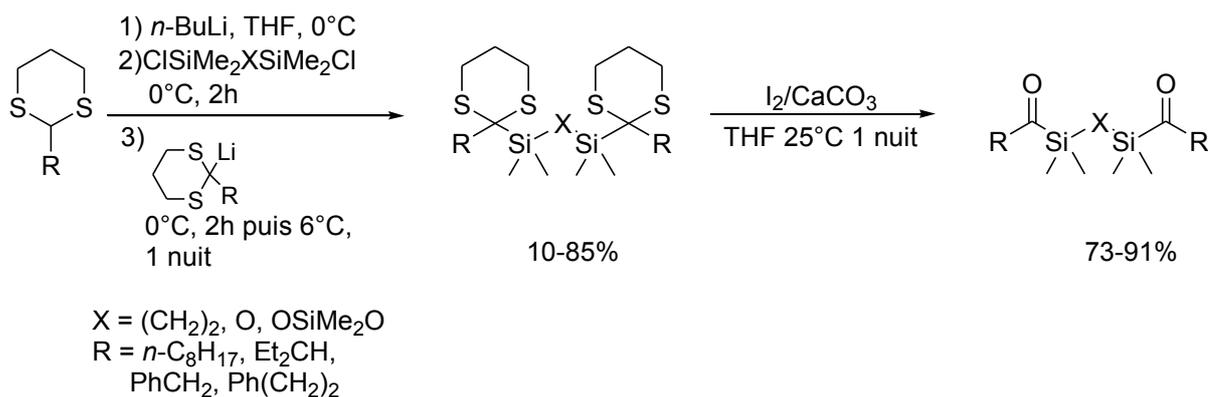


Schéma I. 28

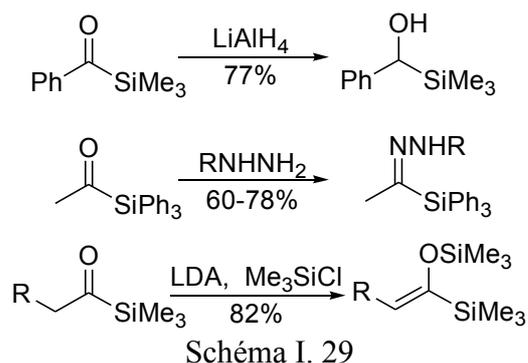
Cette méthode s'est avérée efficace dans le cas où R est une longue chaîne alkyle, linéaire ou substituée, mais l'étape de déthiocétalisation ne conduit pas au bis(acylsilane) dans le cas des dérivés aromatiques. La préparation de ces derniers nécessite donc l'élaboration de nouvelles stratégies.

2) Réactivité des acylsilanes et des bis(acylsilanes)

Les acylsilanes présentent une réactivité variée. Nous exposerons tout d'abord leur réactivité sans réarrangement (comparable à celle des aldéhydes et cétones) puis leurs réactions spécifiques seront présentées.

a) Réactions d'acylsilanes et de bis(acylsilanes) sans réarrangement de Brook ^{[10][11]}

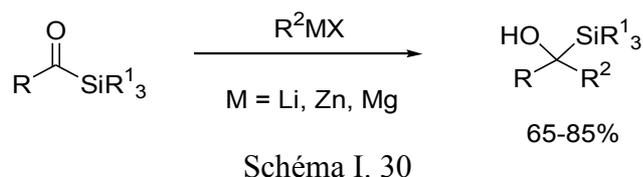
Les acylsilanes, bien que particulièrement sensibles aux bases, présentent une réactivité similaire à celle des composés carbonylés classiques (réduction, condensation, formation d'éthers d'énol silylés...) (Schéma I. 29).



Les bis(acylsilanes) présentent quant à eux un potentiel synthétique important puisqu'ils possèdent à la fois les propriétés des composés dicarbonylés et celles propres aux acylsilanes (en particulier la migration du silicium du carbone à l'oxygène, créant la possibilité de réaction intramoléculaire), traitées ultérieurement.

i) Addition de réactifs de Grignard d'organolithiens et d'organozinciques ^{[10][11]}

Dans certains cas, lorsque les acylsilanes sont soumis à l'attaque nucléophile d'hydrures, d'organolithiens simples, d'organozinciques ou de réactifs de Grignard, les α -hydroxysilanes correspondants sont obtenus (Schéma I. 30) (addition de réactifs de Grignard acétyléniques sur des acylsilanes cycliques, réaction de Reformatsky ...).



Les acylsilanes peuvent être assimilés à des aldéhydes encombrés. Une application intéressante de réaction diastéréosélective avec les lithiens a été proposée par Wilson *et coll.*^[34]. La réaction entre le 4-pentényltriméthylsilane **36** et le (3-méthylpentadiényl)lithium **35** (Schéma I. 31) mène exclusivement au diastéroisomère **37** en raison de l'encombrement stérique du groupement triméthylsilyle.

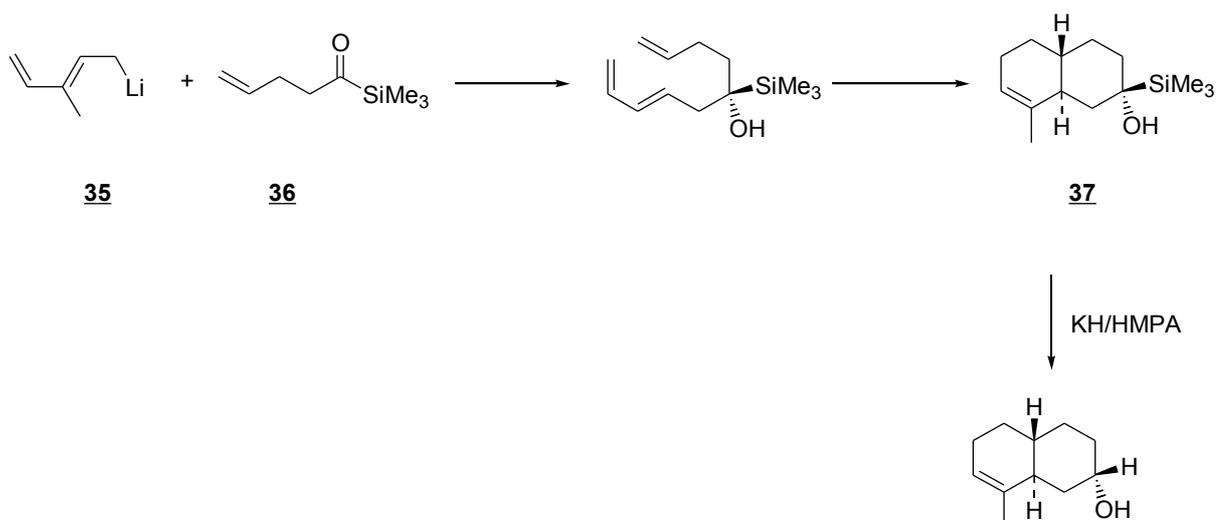


Schéma I. 31

ii) Réactions de cyclisation

Plusieurs réactions de cyclisation d'acylsilanes ont été observées. Par exemple, le chauffage de 4- et 5-bromoacylsilanes à 100°C dans un solvant polaire aprotique provoque la cyclisation *via* la forme énol pour donner respectivement des 2-silyldihydrofuranes et des 2-silyldihydropyranes (Schéma I. 32)^[35]. Cette réactivité est également observée sur les 4-, 5-, 6-, et 7-halothioacylsilanes mais nécessite dans ce cas l'ajout d'hydroxyde de sodium (Schéma I. 33)^[36].

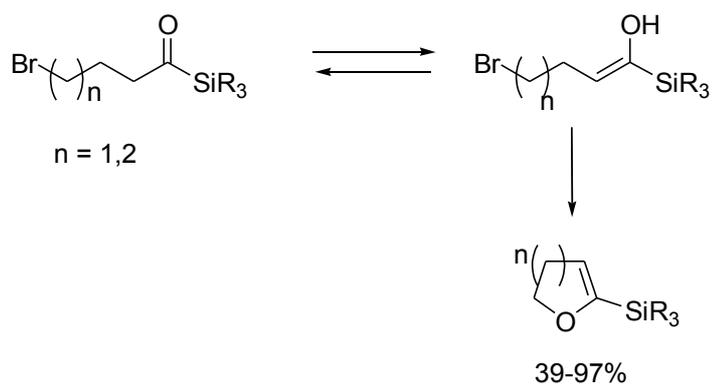


Schéma I. 32

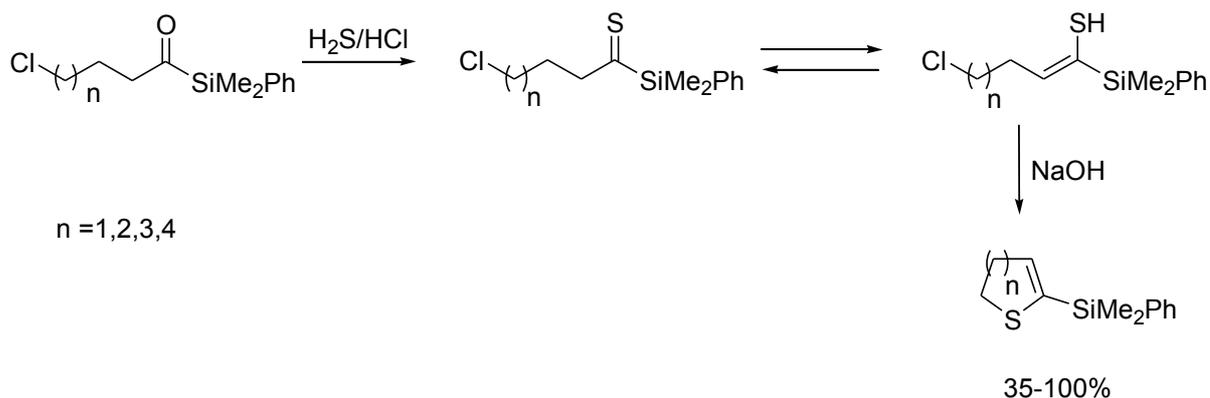


Schéma I. 33

D'autres réactions de cyclisations impliquant une réaction aldol intramoléculaire ont également été développées. Par exemple, les réactions aldol intramoléculaires d'1,6- ou 1,7-bis(acylsilanes), aboutissent à la formation de β -hydroxyacylsilanes cycliques ^[5] (Schéma I. 34).

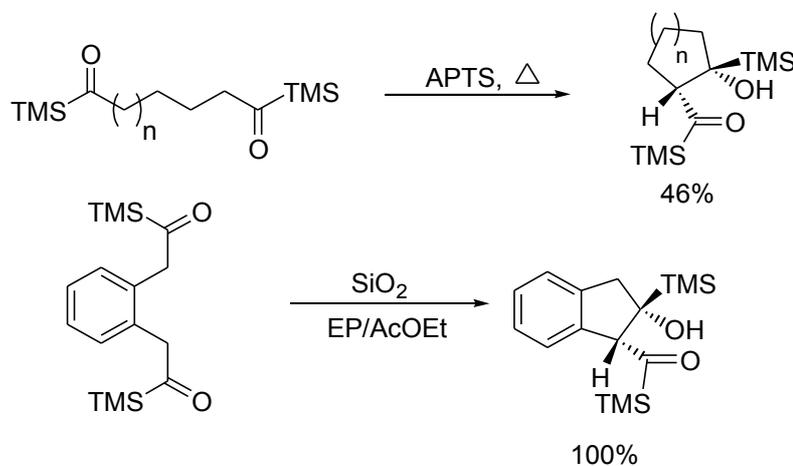
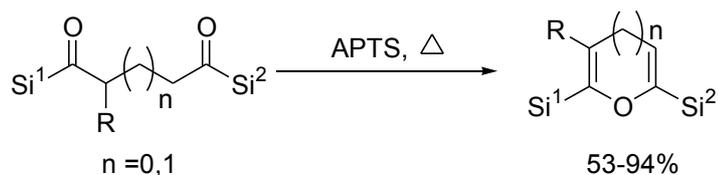
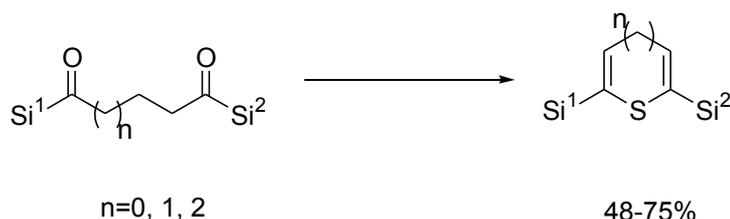


Schéma I. 34

La cyclodéhydratation (synthèse type Paal-Knorr) en présence d'acide para-toluènesulfonique de 1,4- et 1,5- bis(acylsilanes) donne quant à elle respectivement des 2,5-bis(triméthylsilyl)furanes et des 2,6-bis(triméthylsilyl)pyranes ^[6] (Schéma I. 35).



Enfin, la thionation de 1,4-, 1,5, et 1,6-bis(acylsilanes) a permis la préparation de nouveaux hétérocycles soufrés, silylés de façon symétrique ou dissymétrique^[37](Schéma I. 36)



Cependant les acylsilanes présentent souvent également un comportement particulier lié en général au caractère oxophile de l'atome de silicium.

b) Transformations d'acylsilanes et de bis(acylsilanes) impliquant le réarrangement de Brook

Les acylsilanes sont en général extrêmement sensibles vis à vis des nucléophiles. Un grand nombre de réarrangements moléculaires sur des composés organosilylés ont été décrits. Mis en évidence par Brook, ils peuvent être de nature différente : migrations [1,2],-[1,3],-[1,4] ou [1,5], en général du carbone vers l'oxygène. Le silicium possède une grande capacité de migration comparé à un carbone ou un hydrogène.

Une des réactivités particulières des acylsilanes sous l'action de base consiste en une migration-[1,2] du silicium du carbone sur l'oxygène. Ce réarrangement, nommé réarrangement de Brook, a lieu lorsque le carbone du carbonyle sur lequel le silicium est lié subit une attaque nucléophile. L'oxyanion **38** attaque le silicium ce qui amorce le

réarrangement. Le carbanion **39** peut alors réagir avec une large variété d'électrophiles ou subir des réactions ultérieures (β -élimination par exemple). La force motrice de cette réaction est probablement la formation de la forte liaison O-Si (Schéma I. 37).

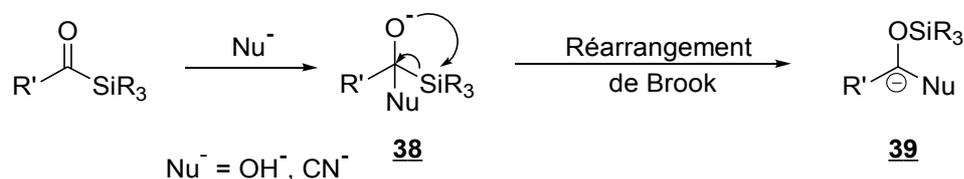


Schéma I. 37

Ce réarrangement peut également avoir lieu par voie radicalaire de façon intramoléculaire (Schéma I. 38)^{[38][39]}.

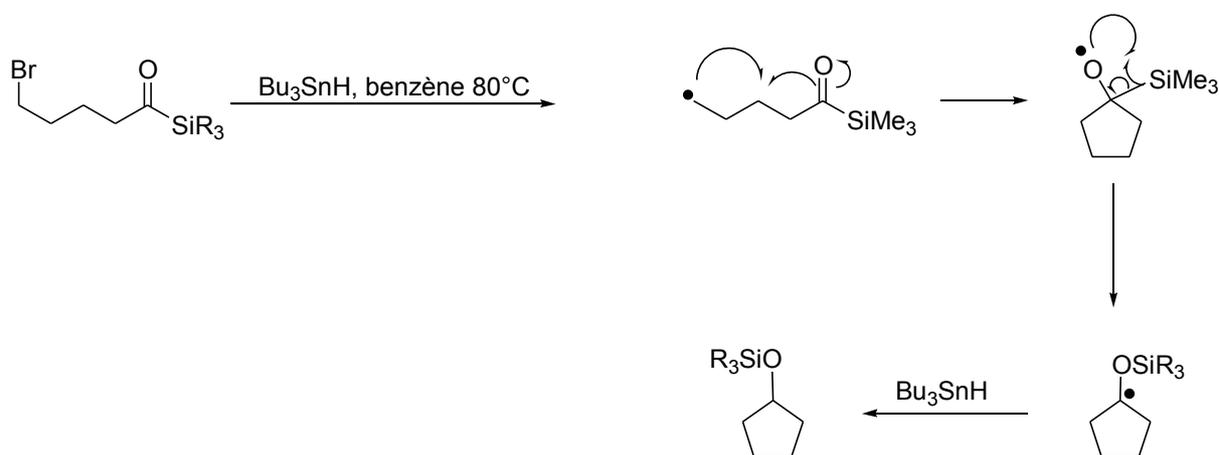


Schéma I. 38

L'aptitude des acylsilanes et des bis(acylsilanes) à subir le réarrangement de Brook lorsqu'ils sont soumis à une attaque nucléophile est une des propriétés les plus attractives de ces composés. Les possibilités de synthèse qu'offrent cette réactivité spécifique ont fait l'objet de plusieurs publications.

i) Application de la séquence addition radicalaire- réarrangement

Plusieurs réactions de cyclisation radicalaire d'acylsilanes ont été décrites dans la littérature^{[10][11]}. Des acylsilanes ω -halogénés soumis à l'action d'un radical subissent une séquence de réactions impliquant cyclisation radicalaire, réarrangement de Brook, addition et fragmentation (Schéma I. 39)^{[38] [39]}

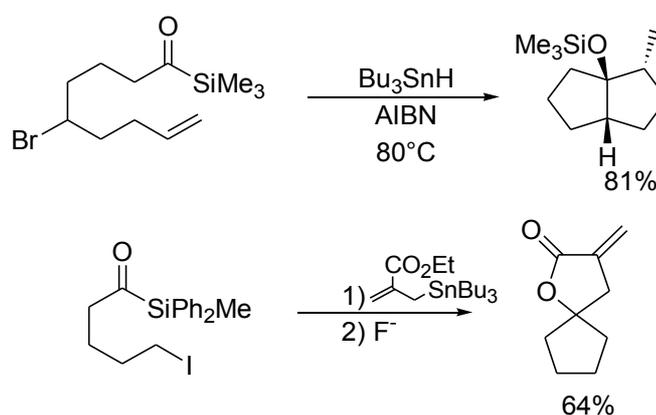


Schéma I. 39

ii) Application de la séquence addition nucléophile- réarrangement

(a) Synthèse régiosélective d'énoxysilanes

L'application du réarrangement de Brook à la synthèse régiosélective d'éthers d'énols silylés (ou énoxysilanes) a été proposée par Reich *et coll.* en 1990^[40]. Cette synthèse, passant par l'intermédiaire clé α -silyl- β -X-alkoxide **40** (Schéma I. 40) a lieu *via* une séquence addition au carbonyle-réarrangement de Brook-élimination. L'intermédiaire α -silyl- β -X-alkoxide **40** a été préparé par trois voies réactionnelles différentes :

- addition d'organolithien ou d'hydruure sur des α -X-acylsilanes (Schéma I. 40, voie A)
- addition d' α -X-lithiens sur des acylsilanes (Schéma I. 40, voie B)
- addition de réactifs silyllithium sur des α -X-cétones (Schéma I. 40, voie C)

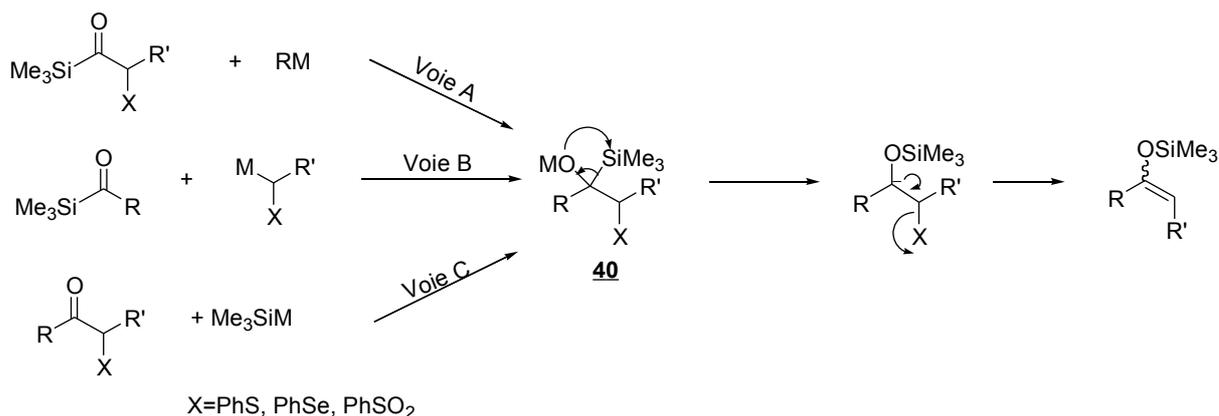


Schéma I. 40

Le choix du groupement X a été étudié afin d'obtenir uniquement la migration du silicium du carbone vers l'oxygène suivi de la réaction d'élimination et les groupements phénylthio, phénylséleno et phénylsulfonyl ont finalement été retenus.

Le choix de la position du groupement partant permet d'obtenir l'une ou l'autre des régiosélectivités. Les associations appropriées entre les différentes voies réactionnelles, les différents nucléophiles (lithiens, magnésiens) et les différents groupes partant ont également permis d'obtenir l'un ou l'autre des isomères avec de très bonnes sélectivités (>98%).

(b) Synthèse de difluoroénoxysilanes^[4]

Selon un principe similaire, une synthèse de difluoroénoxysilanes, par attaque nucléophile d'un équivalent d'anion trifluorométhyle sur un acylsilane, a été étudiée au sein de notre laboratoire (Schéma I. 41).

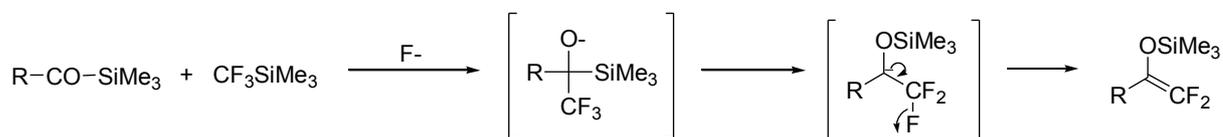
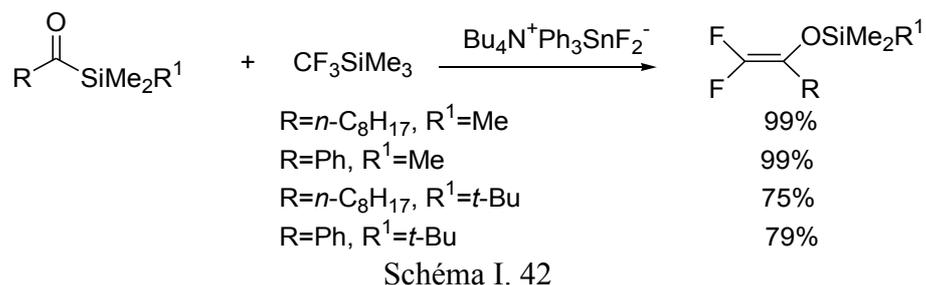


Schéma I. 41

Afin d'éviter toute réaction d'auto-condensation, le choix du catalyseur s'est finalement porté sur le difluorotriphénylstannate de tétrabutylammonium (DFTPS). Divers

difluoroénoxyasilanes ont alors été obtenus avec de très bons rendements (Schéma I. 42).



(c) Application à la synthèse de 2,2-difluoro-3-trialkylsilyl-1,3-cétols cycliques

La méthode de synthèse de difluoroénoxyasilanes a par la suite été étendue à la préparation de 2,2-difluoro-3-trialkylsilyl-1,3-cétols cycliques **42** *via* une séquence trifluorométhylation-cyclisation de bis(acylsilanes)^[41]. En effet, l'attaque nucléophile d'un équivalent d'anion trifluorométhyle CF_3SiMe_3 sélectivement sur l'une des fonctions carbonyles du bis(acylsilane) (Etape 1, Schéma I. 43) puis l'attaque du difluoroénoxyasilane **41** obtenu sur l'autre fonction carbonyle activée par un acide de Lewis (Etape 2, Schéma I. 43) conduit à la formation de 2,2-difluoro-3-trialkylsilyl 1,3-cétols cycliques **42**. Le composé **42** est ensuite transformé en 2-fluoro-1,3-dicétones cyclique.

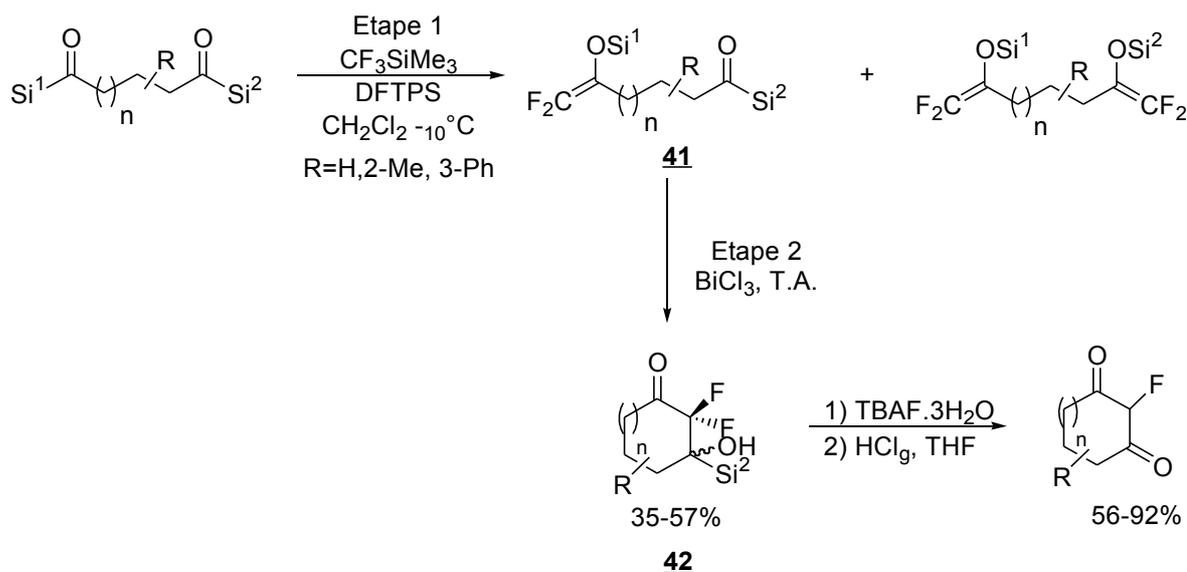


Schéma I. 43

(d) Addition nucléophile d'ions cyanures

- Synthèse de dérivés d'acide maloniques fonctionnalisés à partir de monoacylsilanes^[42]

Le réarrangement de Brook a également été exploité dans le cadre de la synthèse de dérivés maloniques fonctionnalisés. En effet lorsqu'un acylsilane et un cyanofomate sont mis en réaction en présence d'une quantité catalytique de cyanure de potassium, l'acylsilane subit le réarrangement de Brook. Une réaction de C-acylation avec le cyanofomate a alors lieu et conduit, après élimination du cyanure, au produit souhaité (Schémas I. 44, 45).

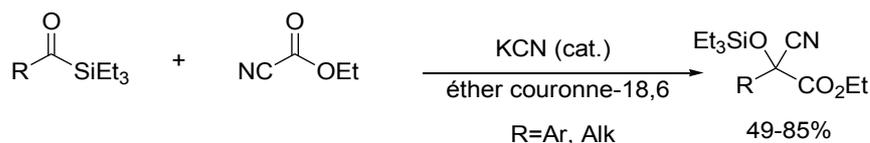


Schéma I. 44

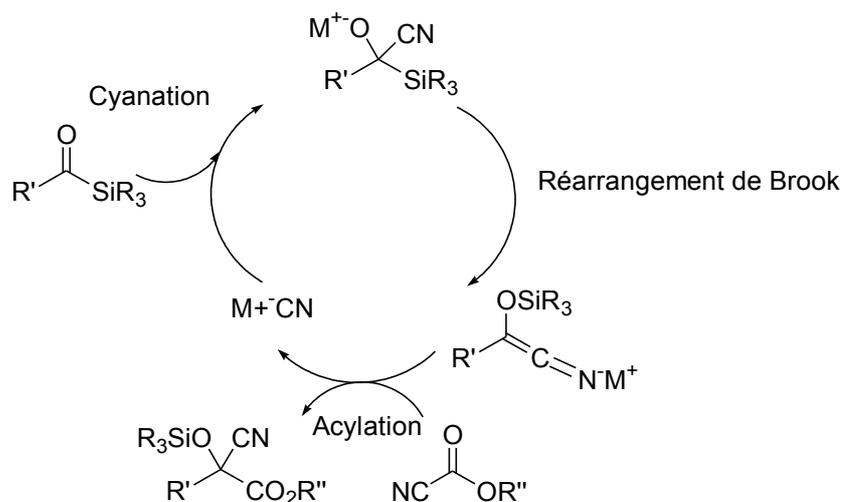


Schéma I. 45

L'efficacité de cette réaction est fonction du groupement porté par l'acylsilane. La nature du groupement silylé et celle du cyanofomate ne semblent avoir que peu d'influence sur le rendement final. Cette méthode a permis la préparation de nombreux dérivés maloniques fonctionnalisés avec des rendement moyens à très bons.

- Etude de la cyclisation des bis(acylsilanes) sous l'action des cyanures^[43]

Lorsque des 1,5- ou des 1,6-bis(acylsilanes) sont mis en réaction avec du cyanure de potassium, ils subissent une réaction de cyclisation aboutissant à la formation de cycloalcanones originales. Cette synthèse a lieu *via* une séquence multiétapes combinant addition nucléophile, réarrangement de Brook (migration [1,2] et [1,4] du silicium, Schéma I. 46) et β -élimination. La nature des produits est fortement dépendante de la compétition entre les deux types de migration du silicium ([1,2] du carbone vers l'oxygène et [1,4] d'oxygène à oxygène) (Schéma I. 46).

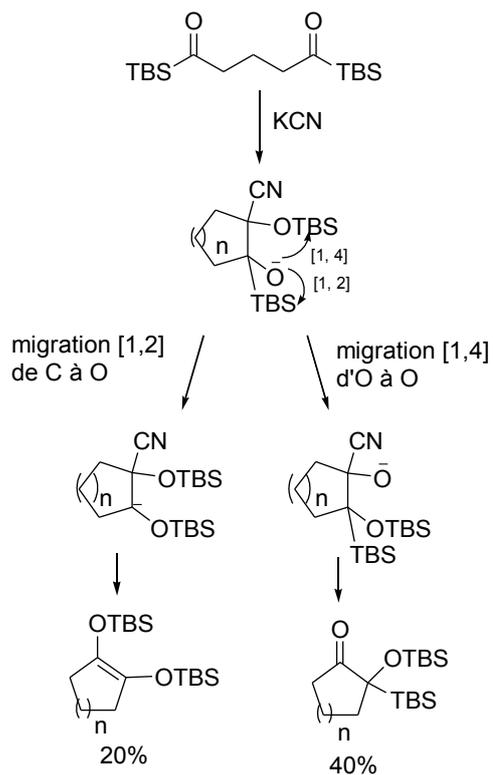


Schéma I. 46

Dans ces réactions, il est malheureusement difficile d'obtenir sélectivement la migration [1,2] par rapport à la migration [1,4] et inversement mais cette méthode a tout de même permis d'obtenir de nouveaux composés silylés cycliques.

Les premiers travaux concernant les bis(acylsilanes) ont révélé une réactivité riche et variée de ces composés. Le développement de nouvelles méthodes de synthèse de ces substrats semble donc pertinent.

3) Métathèse de dérivés silylés

Dans le cadre de notre étude sur les bis(acylsilanes), nous avons souhaité explorer une nouvelle voie de synthèse de ces composés *via* la métathèse de vinyl- et allyl(acyl)silanes. L'application de la métathèse de fermeture de cycle à des acylsilanes bis(insaturés) a également été étudiée dans le but de préparer des acylsilanes cycliques insaturés.

Après avoir présenté quelques généralités sur la réaction de métathèse, nous exposerons quelques exemples de cette réaction appliquée à des dérivés silylés (éthers d'énol silylés, allylsilanes, vinylsilanes).

a) Généralités sur la réaction de métathèse

L'éthymologie du mot métathèse vient du grec *meta* (changer) et *tithemi* (place). C'est en 1967 que le nom de métathèse apparaît dans la littérature. La métathèse des oléfines permet la formation de liaison carbone-carbone par réaction entre deux oléfines pour donner une autre recombinaison aboutissant à la formation de deux nouvelles molécules^[44]. Ce concept est également valable pour les alcynes^[45] (Schéma I. 47).

Schéma simplifié de la réaction de métathèse

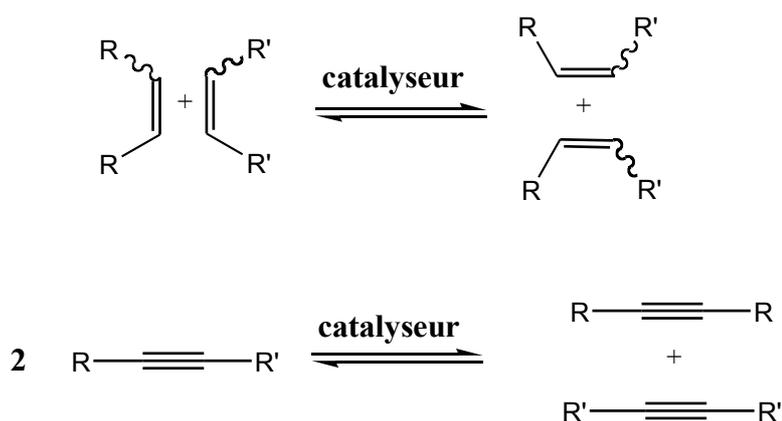


Schéma I. 47

Nous décrirons successivement les différentes variantes de cette réaction, son principe général puis les catalyseurs les plus couramment employés. Des exemples de métathèse de dérivés

silylés seront ensuite présentés.

Sous le terme «métathèse» sont regroupés plusieurs types de réaction résumés sur le schéma I.48. Il existe un cas particulier de métathèse croisée couramment nommé «homodimérisation» qui est le résultat de la réaction entre deux alcènes identiques (Schéma I. 48). Ce terme nous semblant inadapté, nous le remplacerons dans la suite de ce manuscrit par le terme anglais «Self-Cross-Metathesis» (SCM) plus approprié.

Les différents types de métathèse

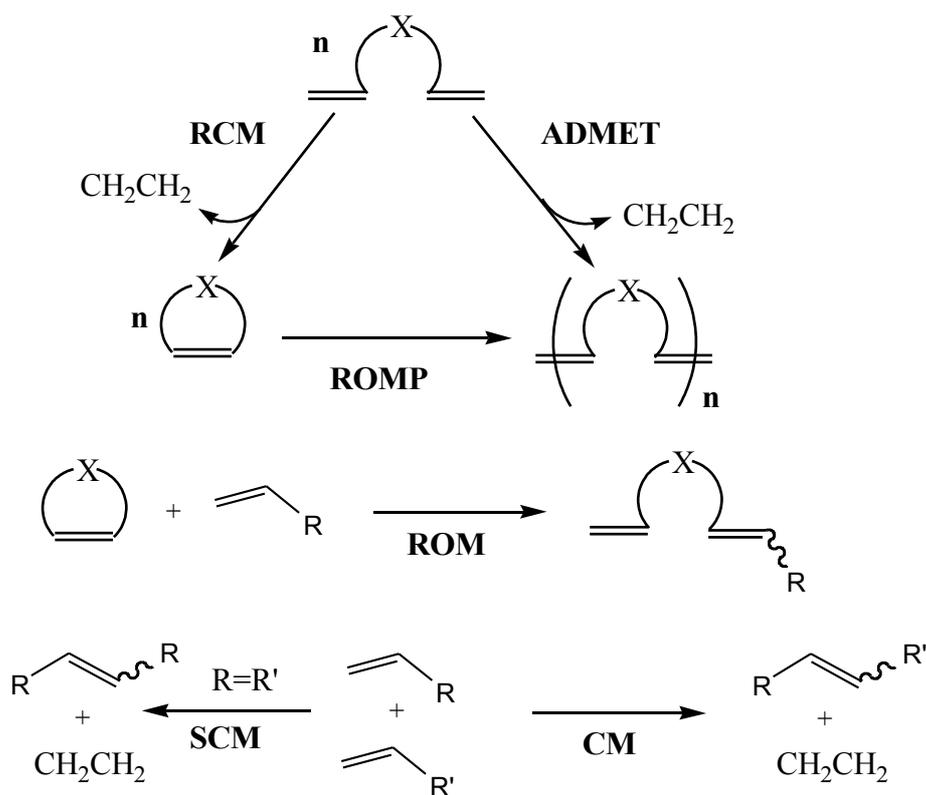


Schéma I. 48

RCM = Ring Closing Metathesis

ADMET = Acyclic Diene METathesis

ROMP = Ring Opening Metathesis Polymerization

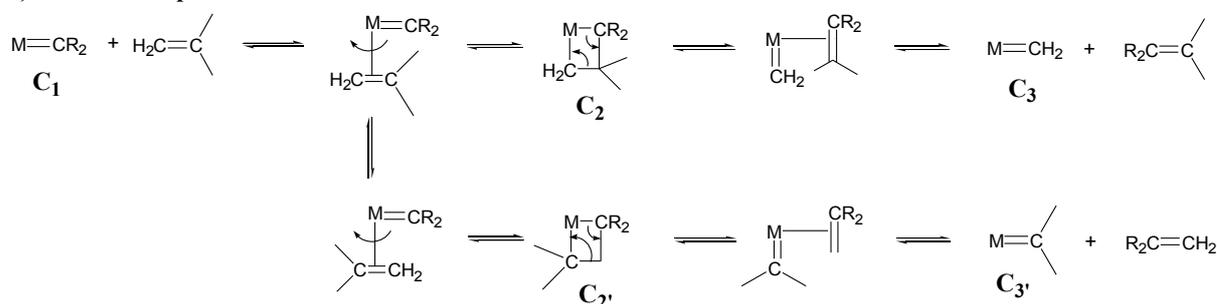
ROM = Ring Opening Metathesis

CM= Cross Metathesis

SCM=Self Cross Metathesis

En 1971^[46], Chauvin et Hérisson publièrent le mécanisme impliquant la formation *in situ* d'un métallocarbène et d'un intermédiaire métallacyclobutane. Ce mécanisme fait intervenir une entité métal-carbène ou plus précisément métal-alkylidène **C1**. Lors de la première étape, l'oléfine se coordine sur cette entité puis deux métallacyclobutanes **C2** ou **C2'** intermédiaires se forment. Leur évolution conduit à une nouvelle oléfine contenant l'alkylidène initial du catalyseur et celui de l'alcène de départ et à un nouveau complexe métal-alkylidène **C3** ou **C3'** (Schéma I. 49).

1) Première étape



La nouvelle entité métallique, constituée de l'autre partie de l'alcène de départ, peut à nouveau entrer dans un cycle catalytique. Suivant l'orientation de la coordination de l'oléfine sur le complexe, quatre métallacyclobutanes **C4-C5**, **C4'-C5'** distincts peuvent être formés et conduisent, après réarrangement, à l'oléfine de départ (métathèse dégénérée) ou à la molécule symétrique désirée (Schéma I. 50). Cette synthèse n'est généralement pas stéréo contrôlée et un mélange de produits *Z* et *E* est obtenu.

2) Deuxième étape

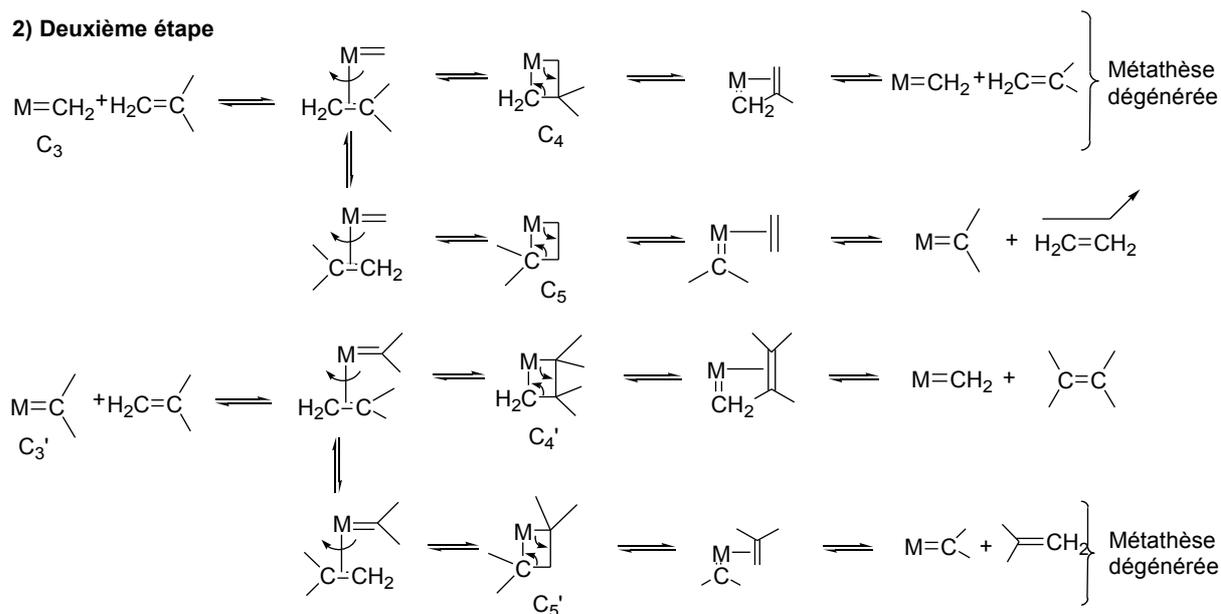


Schéma I. 50

Depuis les années 1970, de nombreux catalyseurs de métathèse, en particulier à base de tungstène, de molybdène, de rhénium ou de ruthénium, ont été développés. Parmi les plus utilisés de nos jours, on peut citer le catalyseur de Schrock et les catalyseurs de Grubbs de 1^{ère} et 2^{nde} générations.^{[47][48]}(Schéma I. 51)

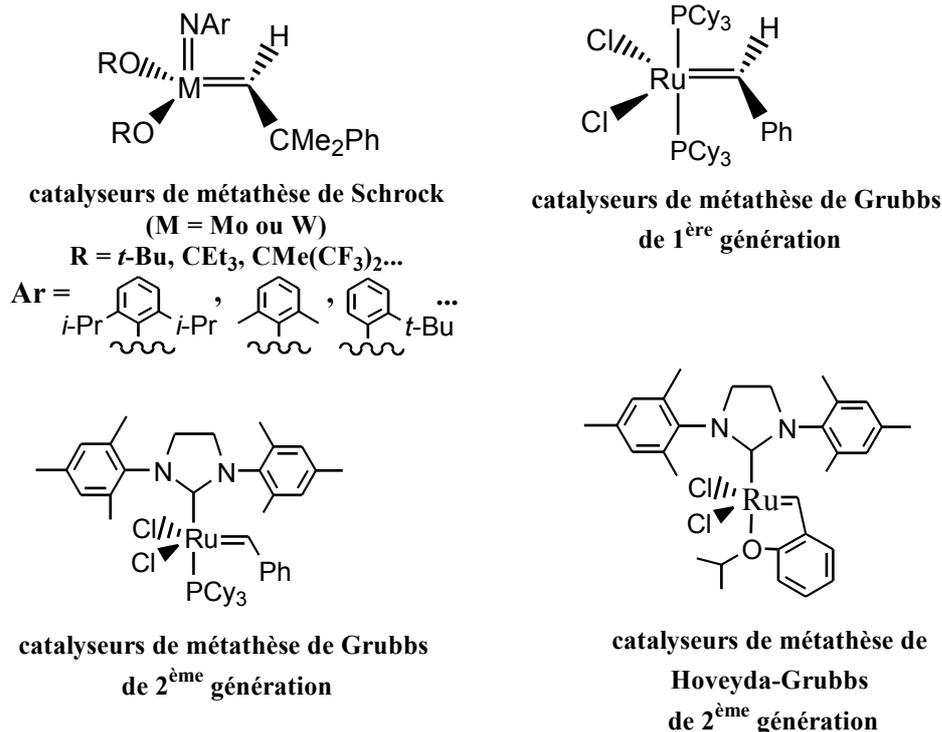


Schéma I. 51

b) La réaction de métathèse appliquée aux éthers d'énol silylés

La métathèse de dérivés silylés a connu un essor considérable avec l'apparition des catalyseurs au ruthénium, inertes vis à vis de multiples groupements fonctionnels. Néanmoins, la métathèse d'éthers d'énol silylés est récente. Seuls quelques exemples sont décrits dans la littérature. Ils concernent uniquement la métathèse de fermeture de cycle et dans tous les cas, les catalyseurs de Grubbs de I et II générations sont utilisés.

En 2001, M. Shibasaki^[49] et V.K. Aggarwal^[50] se sont intéressés de façon concomitante à la préparation régiosélective d'éthers d'énols silylés cycliques, par métathèse de fermeture de cycle sur des éthers d'énol silylés acycliques ω -insaturés (Schéma I. 52). L'intérêt de cette méthode repose sur le fait qu'elle est totalement régiosélective contrairement aux procédés habituels de préparation d'éthers d'énols silylés cycliques *via* la séquence énoylation-silylation de cétones cycliques (Schéma I. 53).

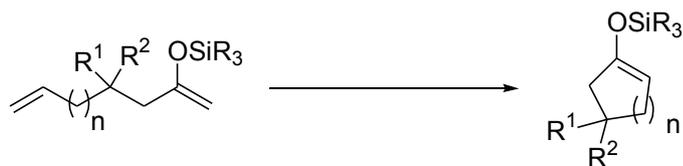


Schéma I. 52

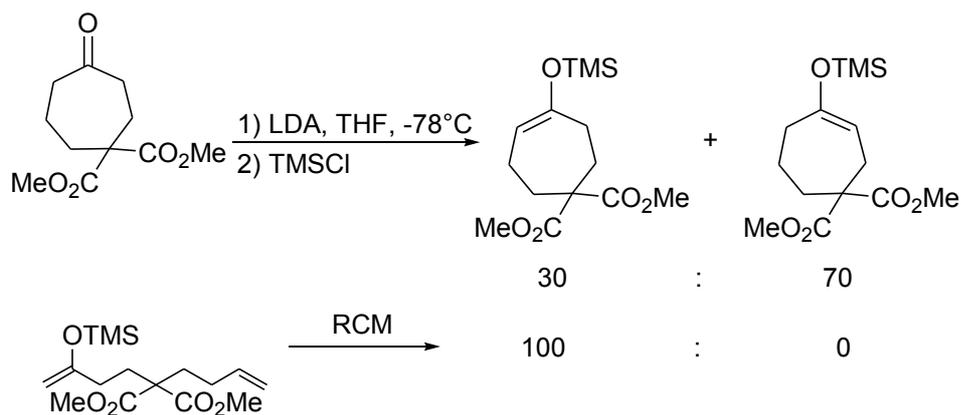
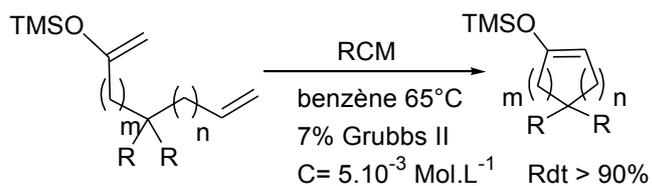


Schéma I. 53

Shibasaki a ainsi synthétisé un certain nombre d'éthers d'énol silylés cycliques, portant des groupements *gem*-diesters ou acétals, avec de très bons rendements (>90%) (Schéma I. 54).



m=1, 2, 3
n= 1, 2, 3

Schéma I. 54

Cependant, les recherches d'Aggarwal se sont avérées plus difficiles. En effet, dans son cas, la réaction de métathèse est en compétition avec l'isomérisation de l'éther d'énol silylé de

départ et nécessite des conditions de réactions très particulières (Schéma I. 55).

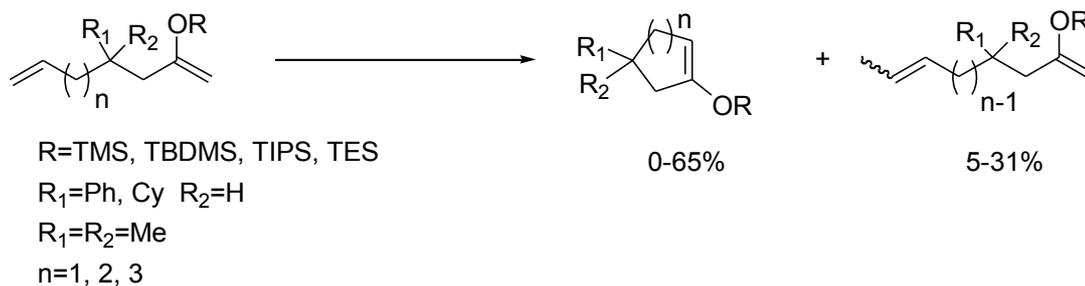


Schéma I. 55

Lorsque R₁ est un groupement phényle ou cyclohexyle, et quel que soit le groupement silylé, la réaction nécessite une addition lente du substrat sur 20% de catalyseur et l'ajout de tamis moléculaire. Au contraire, dans le cas où R₁ et R₂ sont des méthyles, seul 10% de catalyseur sont utilisés et l'addition lente du substrat sur le catalyseur et l'ajout de tamis moléculaire ne sont pas nécessaires au bon déroulement de la réaction. Cette différence de réactivité observée entre les substrats étudiés de Shibasaki et ceux étudiés par Aggarwal peut être expliquée par la différence de nature des substituants portés par le squelette carboné. En effet, au cours de ses travaux, Jung^[51] a démontré que la présence de substituants *gem*-diesters ou *gem*-dialkyles sur le substrat étaient extrêmement favorables à la cyclisation. Les substrats étudiés par Shibasaki possèdent ce type de substituants. Par conséquent, leur métathèse de fermeture de cycle est particulièrement favorisée, contrairement aux substrats étudiés par Aggarwal. Aggarwal observe également de façon surprenante que les éthers d'énol silylés portant un groupement encombré TBDMS donnent de meilleurs résultats que ceux portant un groupement TMS. Deux faits peuvent facilement expliquer cette différence :

Premièrement, au cours de ses travaux, R.H. Grubbs a montré que les carbènes d'éther d'énol (carbènes type «Fischer») n'étaient pas stables et menaient uniquement à de la décomposition (Schéma I. 56).^[52]

Deuxièmement, il est connu que la réaction initiale du carbène métallique s'effectue de préférence sur la double liaison la moins encombrée.

Par conséquent, plus le groupement silylé est encombré (tel que TBDMS), plus la formation du carbène type «Fischer» est défavorisée et moins il y a de décomposition. L'alkylidène se forme alors préférentiellement sur l'autre double liaison et la métathèse de fermeture de cycle peut alors avoir lieu.

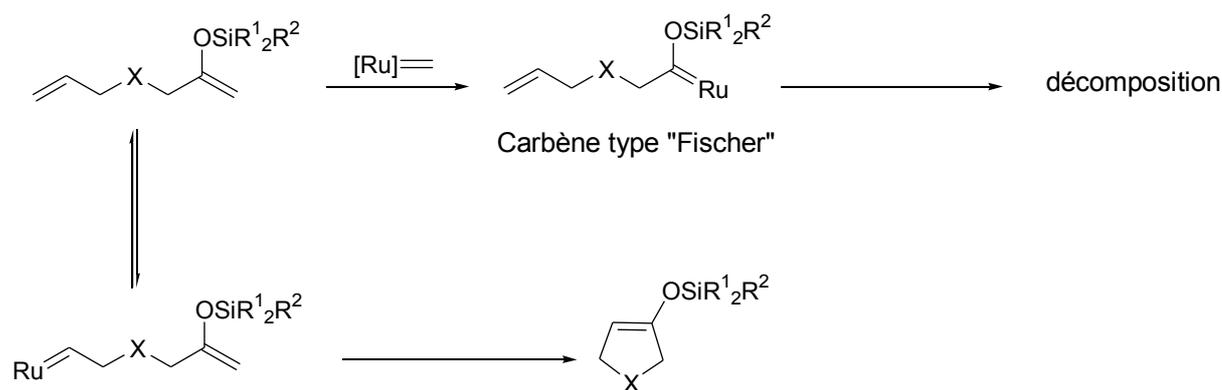


Schéma I. 56

Une application de la métathèse d'éthers d'énol silylé à la préparation de 4-siloxy-1,2-dihydroquinolines a été proposée par M. Nakagawa^[53]. Le catalyseur de Grubbs de 1^{ère} génération ne présente aucune activité. Cette méthodologie a ensuite été appliquée à la préparation d'agents anti-malaria^[54] (Schéma I. 57)

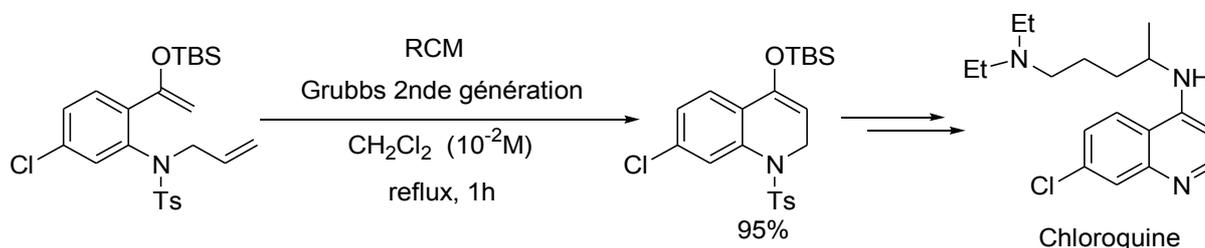


Schéma I. 57

La métathèse de fermeture de cycle a donc été appliquée avec un succès mitigé à des éthers d'énol silylés. Le bon déroulement de cette réaction est lié à la nature des groupements portés par le squelette carboné et par le silicium.

c) La réaction de métathèse appliquée aux allylsilanes

La métathèse d'allylsilanes est moins récente que celle des éthers d'énol silylés puisqu'elle est connue depuis les années 1980^[55]. L'application de la métathèse d'allylsilanes concerne à la fois la métathèse croisée et la métathèse de fermeture de cycle. Divers catalyseurs à base de tungstène ou de ruthénium ont été utilisés.

La première métathèse d'allylsilane a été décrite en 1986 par Berglund *et coll.*^[55] La métathèse croisée entre des triméthyl-, triméthoxy ou trichloroallylsilane et le (Z)-2-pentène en présence de catalyseur de tungstène et de co-catalyseur a été étudiée (Schéma I. 58).

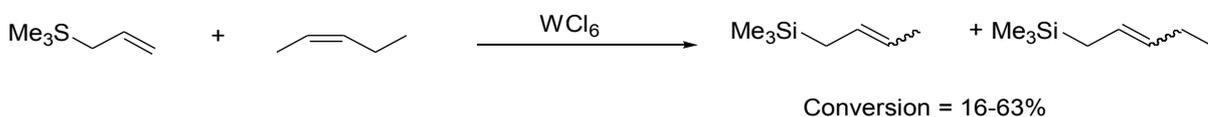


Schéma I. 58

Dans cette réaction, l'allylsilane joue un double rôle : celui de substrat mais également celui de co-catalyseur qui génère le catalyseur actif (Schéma I. 59). L'auteur observe également que l'ajout d'acides de Lewis diminue la période d'induction, augmente l'activité et affecte la sélectivité E/Z.

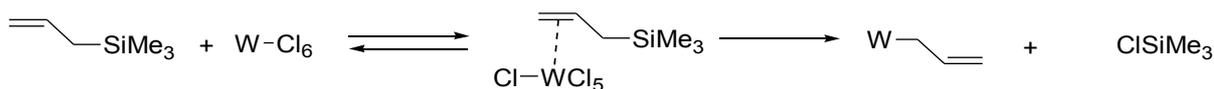


Schéma I. 59

En 1996, William E. Crowe^[56] décrit la préparation d'allylsilanes fonctionnalisés par métathèse. Comparés aux méthodes d'oléfination proposées précédemment (en particulier la réaction de Wittig) utilisant le phosphorane de Seyferth-Fleming (PPh₃=CHCH₂SiMe₃), la métathèse présente, entre autres avantages, celui de nécessiter des réactifs organosilylés facilement accessibles R₃SiCH₂CH=CH₂ (Schéma I. 60).

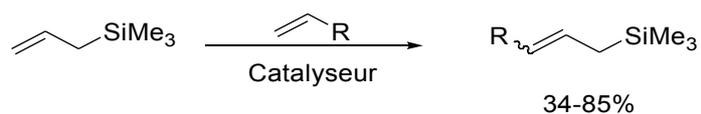
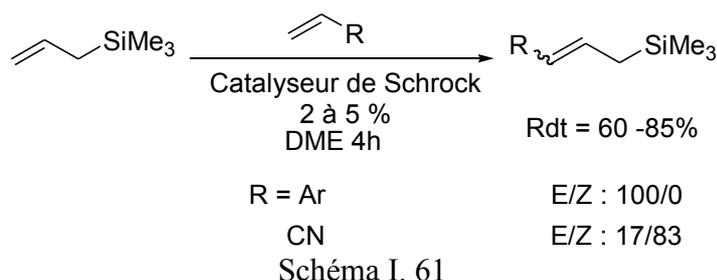


Schéma I. 60

Il a été démontré que la réaction de métathèse avait lieu à partir de l'alkylidène le plus stable avec l'oléfine la plus nucléophile. Or l'hyperconjugaison de la liaison C-Si induit un don d'électrons rendant l'allylsilane plus nucléophile mais ne devrait pas avoir d'influence sur la stabilité de l'alkylidène. En raison de ces deux phénomènes, les allylsilanes devraient subir une métathèse croisée sélective avec les oléfines. En effet, lorsque l'allyltriméthylsilane est mis en réaction avec différentes oléfines conjuguées (styrènes ou acrylonitriles), en présence de catalyseur de Schrock (2 à 5%), le produit de métathèse croisée est obtenu sélectivement, avec des rendements moyens à bons (Schéma I. 61).



Cependant, lorsque l'allylsilane est couplé avec une oléfine portant un petit groupement alkyle (donc ne favorisant pas particulièrement la stabilité de l'alkylidène) la sélectivité diminue logiquement et un mélange de produits issus de la métathèse croisée et des deux SCM est obtenu. L'augmentation de la taille du groupement R induit une sélectivité trans sans diminuer le rendement global. Pour expliquer ces résultats, William E. Crowe^[56] invoque le fait que le substituant CH_2SiR_3 pourrait augmenter la réactivité de l'oléfine $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiR}_3$ par don d'électrons mais diminuerait la réactivité de l'alkylidène par encombrement stérique, d'où la faible proportion de SCM de l'allylsilane (5-7%).(Schéma I. 62)

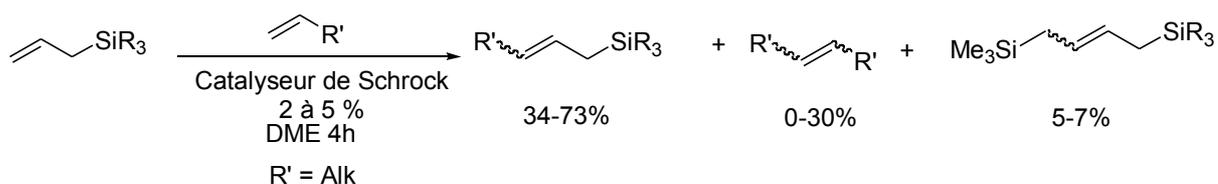


Schéma I. 62

Cependant, certaines de ces conclusions ont été réfutées par L. Ghosez en 2004 lors de son étude sur la synthèse de β -hydroxysilanes cycliques^[57] (obtenus par une séquence allyltitanation-métathèse de fermeture de cycle appliquée à des aldéhydes insaturés) (Schéma I. 63)

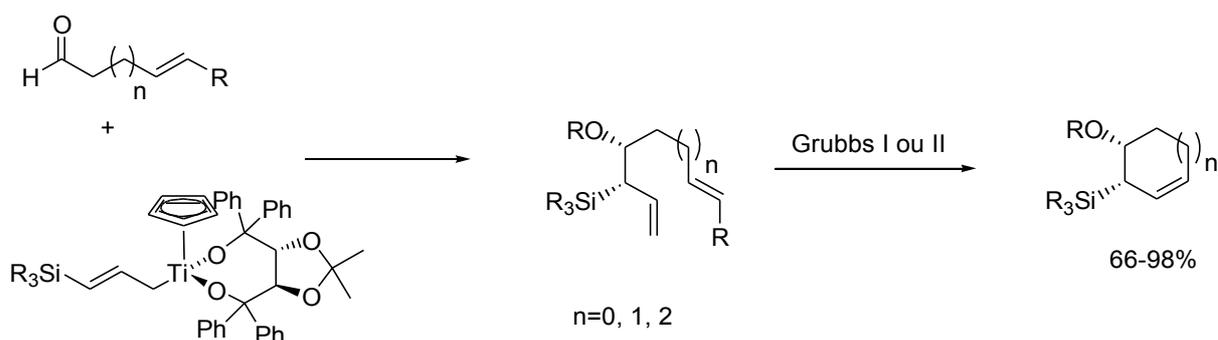


Schéma I. 63

En effet, lors d'une étude préliminaire d'échange de carbène réalisée sur différents alcènes portant ou non un groupement silylé, il montre que le taux de conversion n'est pas influencé de façon notable par les effets électroniques liés au silicium mais plutôt par l'encombrement stérique du groupement silylé. Celui-ci est défavorable à la formation de l'alkylidène mais favorable à la métathèse de fermeture de cycle car il semble accélérer la perte de phosphine du catalyseur.

Dans cet article, l'auteur étudie également les autres paramètres (nature des groupements R_3 , R_4 , n , choix du catalyseur) rentrant en compte lors de la métathèse (Schéma I. 64).

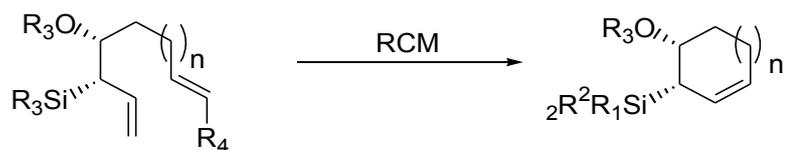


Schéma I. 64

Influence de la nature des groupements R_3 et R_4

Lorsque $R_4 = \text{éthyle}$, l'alkylidène se forme alors préférentiellement sur la double liaison de l'allylsilane, plus disponible. La réaction de métathèse a lieu (rdt $\sim 90\%$) mais elle est très lente (24-42 heures) et nécessite une quantité de catalyseur importante en raison de l'encombrement stérique du groupement silylé. Au contraire, si $R_4 = \text{H}$, l'alkylidène se forme alors facilement sur la double liaison portant ce groupement et la réaction de métathèse avec l'oléfine de l'allylsilane est rapide et quantitative. De plus l'augmentation de la taille du groupement R_3 permet une conversion plus rapide car elle favorise la perte de phosphine du catalyseur.

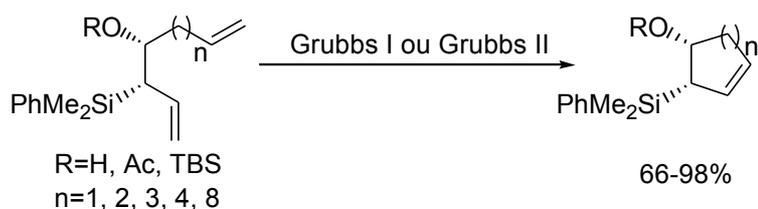
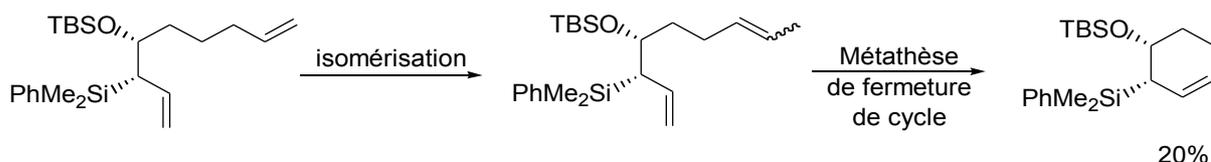


Schéma I. 65

Influence de la valeur de n (Schéma I. 65)

Pour $n = 1, 2, 3$, le produit souhaité est obtenu sélectivement avec le catalyseur de Grubbs I. Pour $n = 3$ avec le catalyseur de Grubbs de 2nde Génération, la réaction n'est plus sélective. Un deuxième produit est obtenu, issu de l'isomérisation du produit de départ suivi de la métathèse de fermeture de cycle de ce produit isomérisé (Schéma I. 66).

Pour $n = 4$, quelque soit le catalyseur et les conditions réactionnelles, la réaction n'est jamais sélective. Différents produits sont obtenus : le produit souhaité, le produit de départ, l'isomère du produit de départ et son produit de métathèse de fermeture de cycle. La nature de ces produits et leur proportion varie en fonction des conditions de réaction. Dans le cas où $n = 8$ aucune réaction n'a lieu.

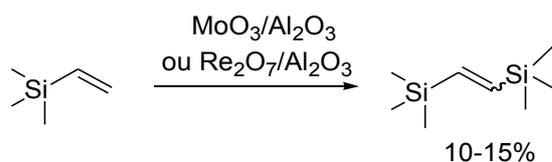


Cette séquence allyltitanation/métathèse de fermeture de cycle est donc relativement bien adaptée à la préparation de cycles polyfonctionnalisés avec une bonne énantiosélectivité. Dans cette séquence, l'encombrement du groupement silylé joue un rôle prépondérant favorisant la métathèse de fermeture de cycle.

En conclusion, l'application de la métathèse aux allylsilanes a été relativement peu explorée. Les exemples traités concernent la métathèse croisée ou la métathèse de fermeture de cycle. Aucun exemple de SCM d'allylsilanes (exceptée en réaction parasite très minoritaire) n'a été décrit à ce jour dans la littérature.

d) La réaction de métathèse appliquée aux vinylsilanes

Contrairement à celle des allylsilanes et des éthers d'énols silylés, la métathèse des vinylsilanes a été largement étudiée au cours de ces 20 dernières années, en particulier par B. Marciniec *et coll.* Les premières réactions de métathèse impliquant des vinylsilanes ont été décrites en 1971^[58] et en 1977^[59]. Elles concernent la SCM de (triméthyl)vinylsilanes en présence de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ aboutissant à la formation de 1,2-bis(triméthylsilyl)éthène **43** avec de faibles rendements (Schéma I. 67).



43

Schéma I. 67

En 1983, B. Marciniec^[60] observe que, lors de l'hydrosilylation de (trialkoxy)vinylsilane par un trialkoxysilane en présence de complexes de ruthénium, le produit classique d'hydrosilylation est accompagnée d'un sous-produit (Schéma I. 68), déterminé comme étant le produit de SCM du vinylsilane^[61].

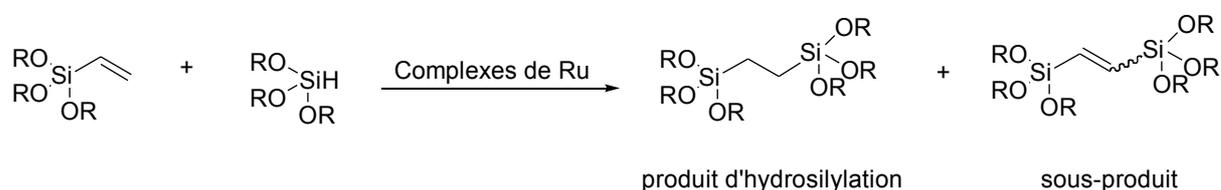


Schéma I. 68

La détection d'éthylène impliquait qu'une réaction de métathèse avait lieu. Des réactions préliminaires menées sur le vinyltriéthoxysilane en l'absence de trialkoxysilane montrent des rendements élevés en produit de métathèse (~ 80%) en présence de $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ ou de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en faveur d'une sélectivité trans. Avec le vinyltriméthoxysilane le rendement chute à 57%. Dans les mêmes conditions les vinyl(trichloro)silanes ou les vinyl(trialkyl)silanes ne donnent pas de produits de métathèse (Schéma I. 69).

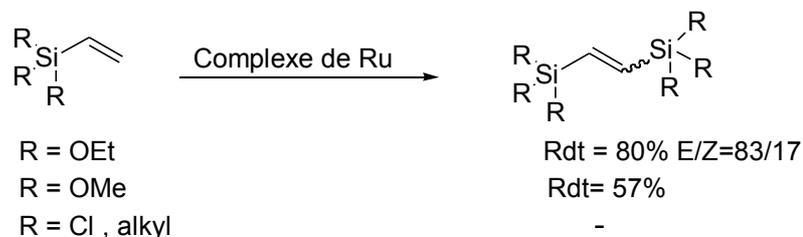


Schéma I. 69

Cette première étude de B. Marciniec a été le point de départ de ses nombreux travaux, encore poursuivis aujourd'hui, concernant la réactivité en métathèse de divers vinylsilanes (métathèse croisée avec des alcènes variés ou Self-Cross-Metathesis). L'ensemble de ces travaux ont permis d'établir que deux mécanismes réactionnels étaient mis en jeu dans ces réactions :

- le premier mécanisme est un mécanisme métal-carbène classique dont le cycle catalytique peut-être schématisé de la façon suivante (Schéma I. 70):

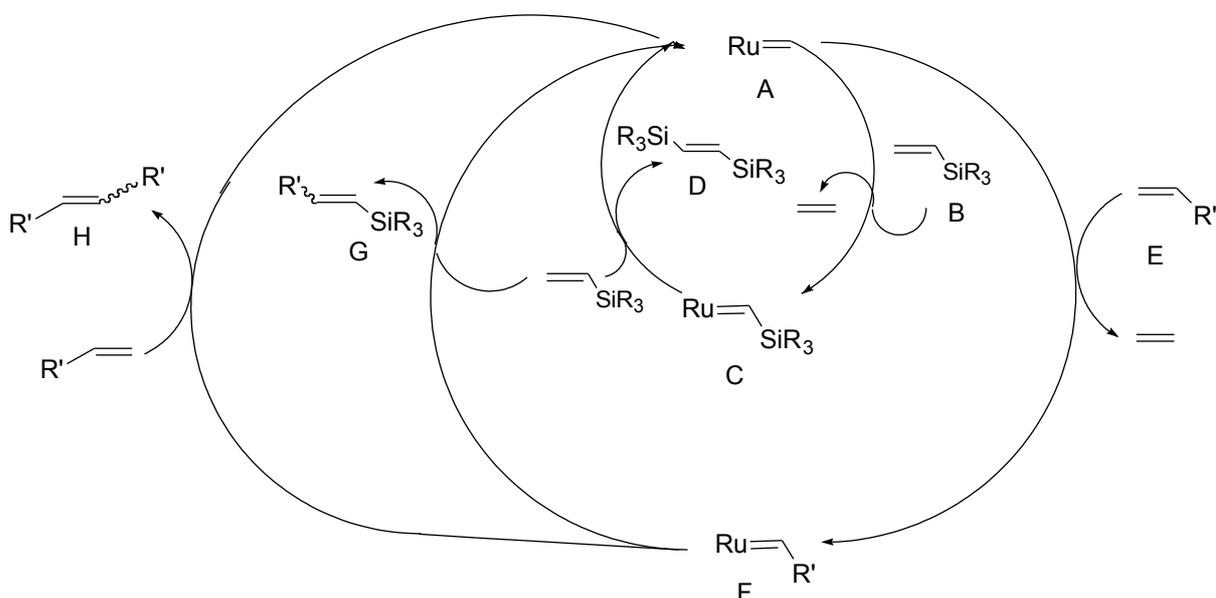
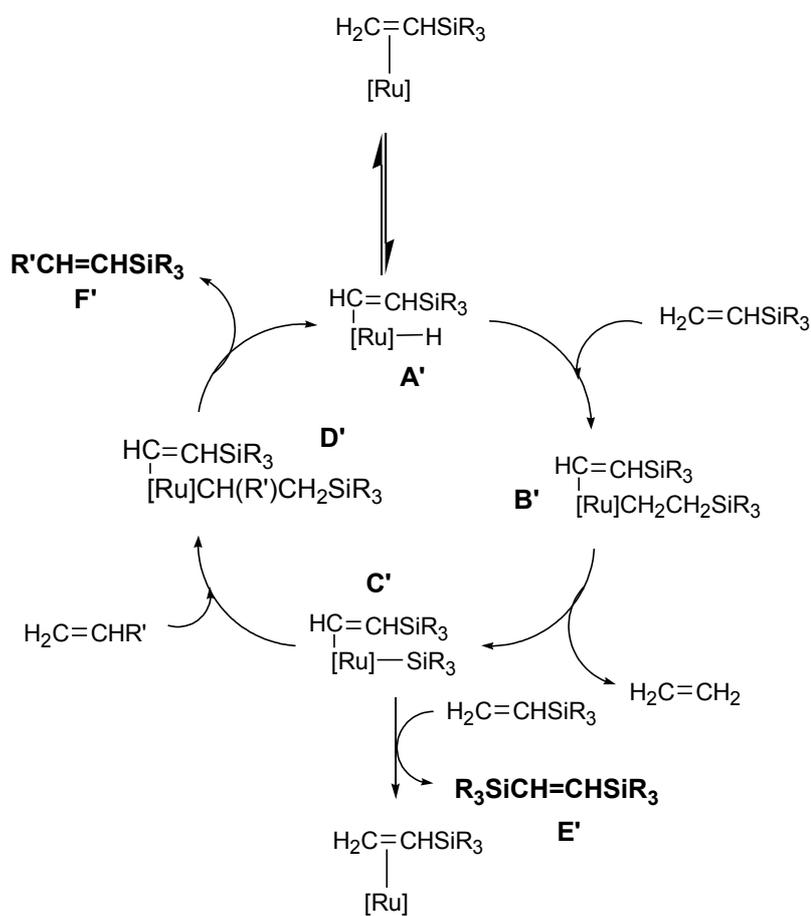


Schéma I. 70

Après coordination du vinylsilane **B** sur le métalalkylidène **A**, un nouveau complexe métal-alkylidène **C** est obtenu qui donne, par coordination avec une autre molécule de vinylsilane **B**, le produit de Self-Cross-Metathesis **D**.

La coordination de l'alcène **E** sur le métalalkylidène **A** conduit au complexe métal-alkylidène **F**. Ce dernier donne le produit de métathèse croisée **G** par coordination avec une molécule de vinylsilane **B** et le produit de Self-Cross-Metathesis **H** par coordination avec une autre molécule d'alcène **E**.

- le second mécanisme est un mécanisme de *trans*-silylation (Schéma I. 71):



La réaction de **A'** avec une deuxième molécule de vinylsilane donne le complexe σ **B'** contenant des ligands β -éthénysilyle et β -éthylsilyle. L'élimination d'éthène de ce dernier ligand mène à la formation de l'espèce $[\text{Ru}]\text{-Si}$ **C'**. Deux voies réactionnelles sont alors possibles mais en présence d'un excès d'alcène $\text{CH}_2=\text{CHR}$, l'insertion de ce dernier dans la liaison $[\text{Ru}]\text{-Si}$ est favorisée et mène au complexe **D'**. Après élimination de l'alcène silylé **F'** souhaité, l'espèce active $[\text{Ru}]\text{-H}$ **A** est régénérée. La SCM du vinylsilane peut également avoir lieu par un mécanisme similaire par insertion d'une deuxième molécule de vinylsilane dans la liaison $[\text{Ru}]\text{-Si}$ du complexe **C'**.

Les différents travaux qui ont permis d'aboutir à ces conclusions débutent en 1989 par l'étude sur la SCM de tri- ou dialkoxyvinylsilane^[62] (catalyseur au ruthénium RuCl_3). Parallèlement, les premières études de métathèse croisée de vinylsilanes^{[63] [64]} sont réalisées sur le

triéthoxyvinylsilane avec divers alcènes (1-alcènes linéaires, styrène, 4-vinyl-1-cyclohexène, triméthylvinylsilane, 2-alcènes linéaires ...), puis étendues à d'autres vinylsilanes^{[65][66][67]} (Schéma I. 72). La sélectivité totale vers la métathèse croisée est observée uniquement avec le styrène, car sa coordination avec le complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ est favorisée par les fortes liaisons en retour.

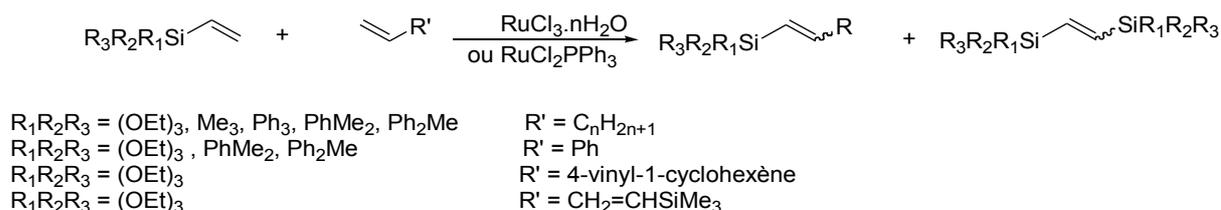


Schéma I. 72

Dans le cas des 2-alcènes linéaires, une réactivité particulière est observée^[67] (Schéma I.73). En effet, le produit majoritairement obtenu provient de l'isomérisation du 2-alcène **44** en 1-alcène suivi de la métathèse croisée avec le vinylsilane **45**.

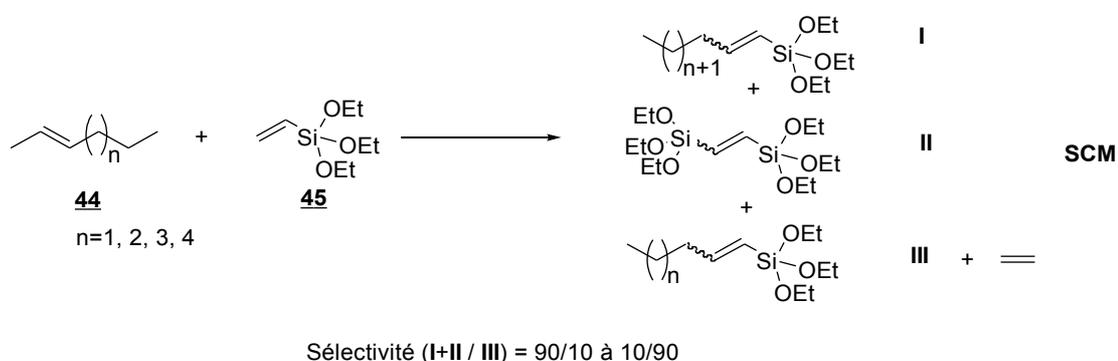


Schéma I. 73

En 1994 lors de l'étude de la SCM de triméthylvinylsilane catalysée par le $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (Schéma I. 74), l'existence d'un mécanisme non-carbénique est envisagée^[67].

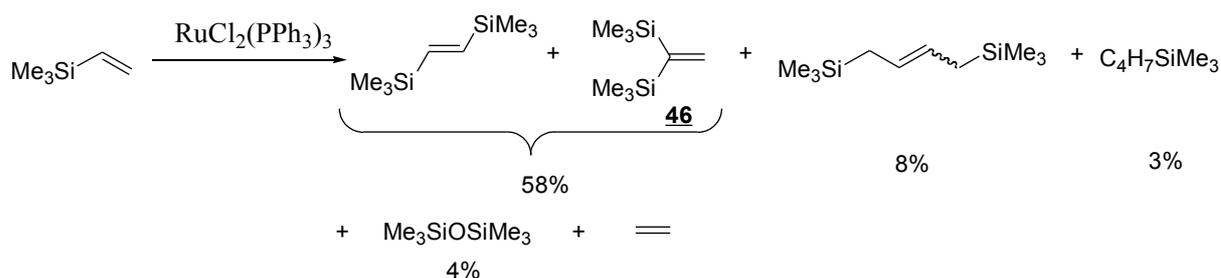


Schéma I. 74

En effet, la formation de 1,1-bis(triméthylsilyl)éthène (produit **46**) ne peut pas être expliquée par la voie métal-carbène classique et un autre mécanisme a donc dû être proposé. Les catalyseurs possédant une liaison [Ru]-H présentant une meilleure efficacité, l'auteur propose alors le mécanisme de *trans*-silylation (Schéma I. 71, page 60) impliquant la formation de liaison Ru-Si et Ru-H, et déjà envisagé par Wakatsuki *et coll.* en 1991^[68]. Cette hypothèse de la formation d'une liaison [Ru]-Si et de l'insertion du vinylsilane dans cette liaison (mécanisme appelé *trans*-silylation ou couplage silylant) a par la suite été confirmée par l'utilisation du complexe $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClRu}-\text{SiMe}_3$ en SCM de vinylsilane^[69] (Schéma I. 75). En effet, dans ce cas, le vinylsilane s'insère effectivement dans la liaison [Ru]-Si déjà présente dans le complexe. La régiosélectivité observée lors de la formation des deux isomères de *gem* et *trans* bis(silyléthène) est simplement liée à l'orientation du vinylsilane dans l'environnement du complexe.

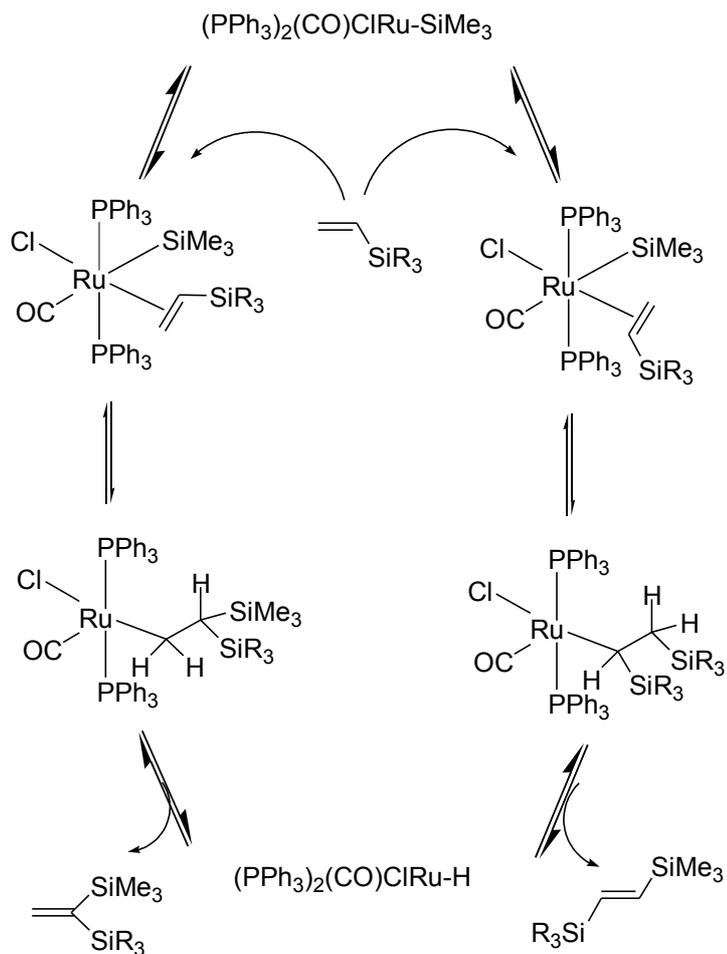


Schéma I. 75

En 1998, Y. Wakatsuki *et coll.* [70] parviennent, par le choix judicieux des catalyseurs, à favoriser l'une ou l'autre des régiosélectivités et les bis(silyl)éthènes *gem* ou *trans* sont préparés sélectivement. Cette méthode a également été appliquée, presque totalement sélectivement et avec des rendements de 75 à 97%, à des α,ω -bis(vinylsilanes) (Schéma I. 76).

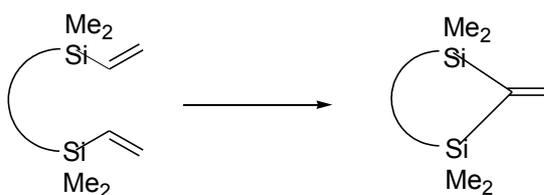
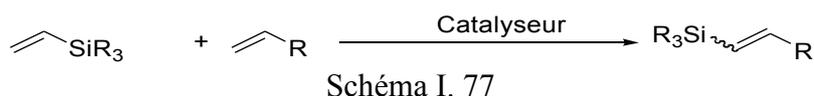


Schéma I. 76

A partir des années 2000 et avec l'avènement des catalyseurs de Grubbs, la métathèse des vinylsilanes s'est encore développée^{[71][72][73]}. Les différentes études réalisées montrent l'influence de la nature des substituants du silicium sur le mécanisme réactionnel (métal-carbène ou *trans*-silylation) et sur la sélectivité métathèse croisée-SCM de l'oléfine. Sur ce dernier point, la nature de l'oléfine joue également un rôle important. L'apparition du catalyseur de Grubbs II a permis d'étendre la métathèse croisée à des vinylsilanes $R_1R_2R_3SiCH=CH_2$ portant des groupements électroattracteurs^[74] ($SiR_3 = SiCl_3, SiCl_2Me, SiClMe_2, SiPh_3, Si(p-CF_3-C_6H_4)_3$).

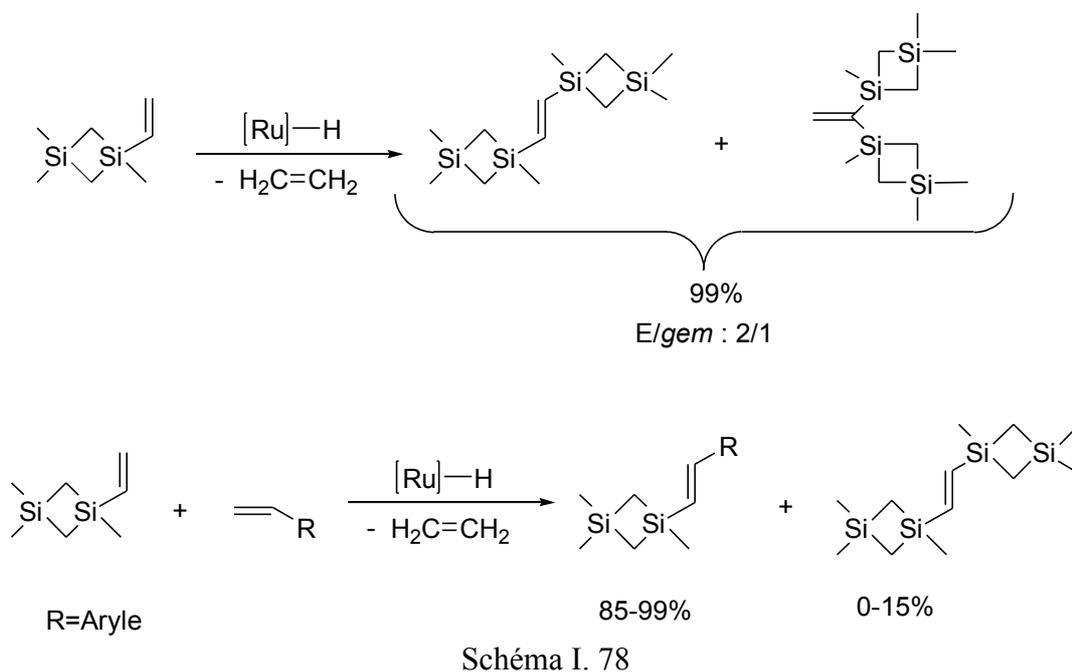
L'ensemble de cette étude a permis à l'auteur de classer les vinylsilanes en différentes catégories^[75] selon leur réactivité avec les catalyseurs de Grubbs (Schéma I. 77):

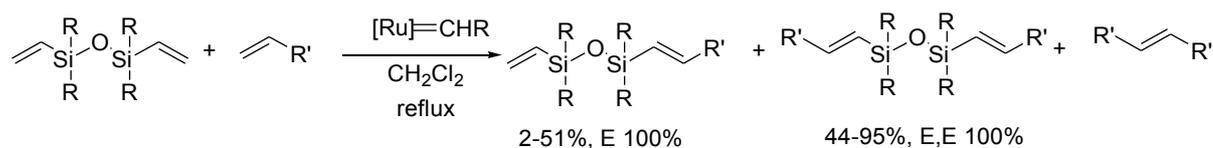


Catalyseur	$SiR_1R_2R_3$	R	Mécanisme
Grubbs I	$Si(OEt)_3, SiMe_2OEt, SiMe_3, Si(OSiMe_3)_3, SiMe(OSiMe_3)_2, SiMe_2(OSiMe_3)$	Ph	Métal-carbène ^[71]
Grubbs I	$SiMe_3, SiPhMe_2, Si(OEt)_3$	OR' (R' = Et, Pr, Bu, t-Bu, t-pentyle, 2(éthyl)hexyle, cyclohexyle, triméthylsilyle)	<i>Trans</i> -silylation ^[72]
Grubbs I	$Si(MeO)_3, Si(EtO)_3, Si(OSiMe_3)_3$	OR' (R' = Et, Pr, Bu, t-Bu, t-pentyle, 2(éthyl)hexyle, cyclohexyle, triméthylsilyle)	Métal-carbène ^[73]
Grubbs I, II, Hoveyda-Grubbs II	$SiCl_3, Si(OR)_3, Si(OCOR)_3$	Ph	Métal-carbène ^[75]

	Si(OSiMe ₃) ₃ , Si(<i>p</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄) ₃		
Grubbs I, II, Hoveyda-Grubbs II	SiMe(OR) ₂ , SiMeCl ₂ , SiMe(OSiMe ₃) ₂	Ph, <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	Métal-carbène ^[75]
Grubbs I, II, Hoveyda-Grubbs II	SiCl ₂ R' (R'=alkyle, aryle, OSiMe ₃)	Ph, C ₄ H ₉ , CH ₂ OC ₄ H ₉	Métal-carbène ^[75]
Hoveyda-Grubbs II	SiMe ₃	Ph	<i>Trans</i> -silylation ^[75]

La métathèse croisée des vinylsilanes a été récemment étendue à des divinylsilacyclobutanes (utilisation de [Ru(H)(Cl)(CO)(PCy₃)₂]) et mécanisme *trans*-silylation, Schéma I. 78)^[76] et à des divinylsilanes et divinylsiloxanes^[77] (mécanisme métal-carbène, Schéma I. 79).





R=Ph, *p*-CF₃-C₆H₄, OEt

R'=C₈H₁₇, *p*-Cl-C₆H₄, *p*-OMe-C₆H₄

Schéma I. 79

En conclusion de ce paragraphe, la métathèse des vinylsilanes a donc été largement étudiée et peut avoir lieu suivant deux voies réactionnelles:

- la voie classique métal-carbène
- la voie de *trans*-silylation *via* des espèces [Ru]-H et [Ru]-Si.

Ces deux réactivités sont fonction des substituants du silicium et du catalyseur utilisé. De plus, la nature de l'alcène influence fortement la sélectivité CM/SCM.

4) Réactivité photochimique

a) La réactivité photochimique des composés carbonylés : aldéhydes et cétones [78][79]

i) Les transitions électroniques du carbonyle

Selon les règles de sélection, seules certaines transitions électroniques peuvent avoir lieu entre les différentes orbitales (σ , π , n , π^* , σ^*) (Schéma I. 80). Pour un composé carbonylé comportant des orbitales σ , π et n , la transition $n\pi^*$ est généralement celle de plus basse énergie. Cependant, dans le cas de molécules fortement conjuguées, l'orbitale π peut être de plus haute énergie que l'orbitale n , et par conséquent, la transition $\pi\pi^*$ est celle de plus basse énergie. La majeure partie des réactions photochimiques des composés carbonylés résulte donc d'une transition initiale $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ dans le système moléculaire (Schémas I.80, I.81)

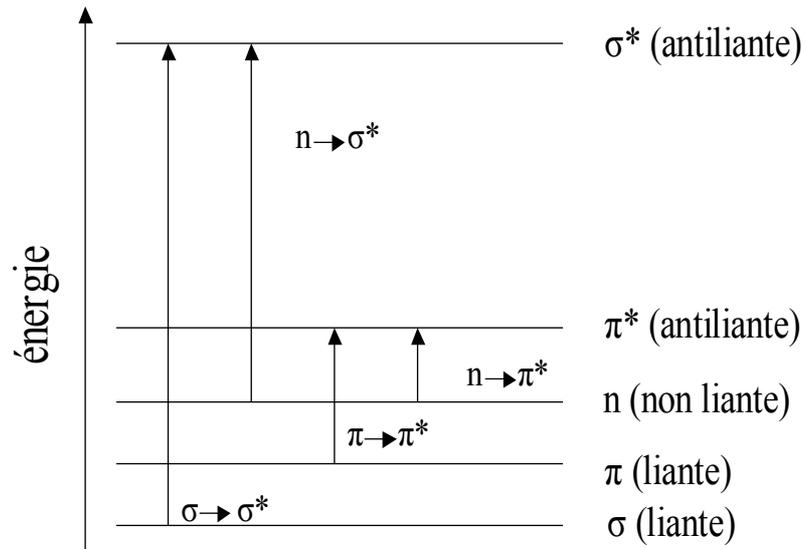


Schéma I. 80

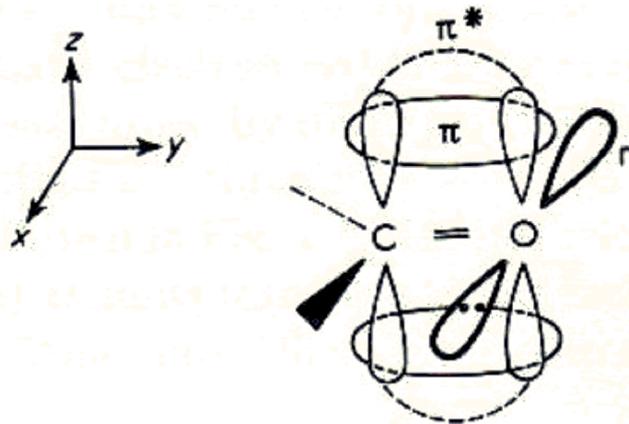


Schéma I. 81

De façon très schématique, on peut distinguer trois processus principaux lors des réactions photochimiques de composés carbonylés saturés : la réaction de Norrish I, la réaction de Norrish II et la photoréduction. Les composés carbonylés peuvent également subir d'autres transformations par exemple par photocycloadditions avec des alcènes (réaction de Paternò-Büchi).

ii) La réaction de Norrish I

Le processus type Norrish I est caractérisé par la rupture initiale de la liaison carbone-carbone en α du carbonyle pour donner un radical alkyle et un radical acyle. Cette réaction est initiée par une excitation $n\pi^*$ et est plus favorable à l'état triplet. Les radicaux formés peuvent ensuite être stabilisés par différentes voies (Schéma I. 82).

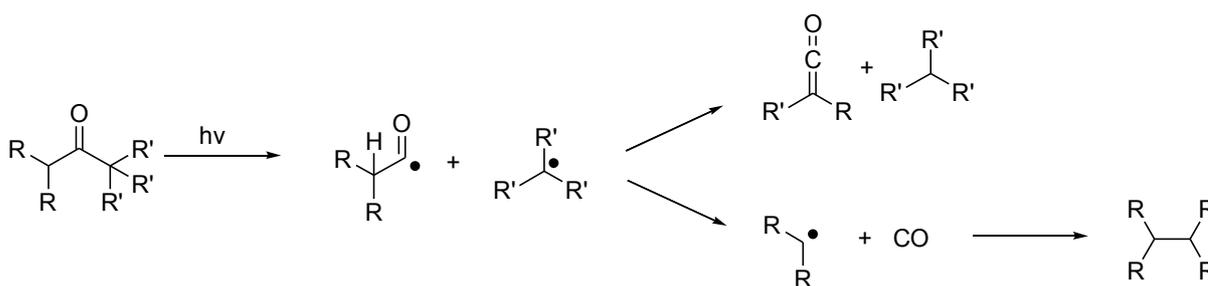


Schéma I. 82

iii) La réaction de Norrish II

Le processus Norrish type II, qui est compétitif de la Norrish type I, est caractérisé par un transfert d'hydrogène intramoléculaire de l'atome de carbone en γ sur l'oxygène de la fonction carbonyle, résultant en la formation d'un diradical 1,4. Le diradical 1,4 formé peut ensuite subir une rupture de la liaison carbone-carbone en $\alpha\beta$ pour donner une cétone et un alcène (Schéma I. 83). La réaction peut également évoluer vers une recombinaison intramoléculaire des radicaux pour former un cyclobutanol ou encore régénérer la cétone de départ. La facilité du transfert d'hydrogène dépend de la mobilité conformationnelle du substrat et du temps de vie de l'état excité du carbonyle.

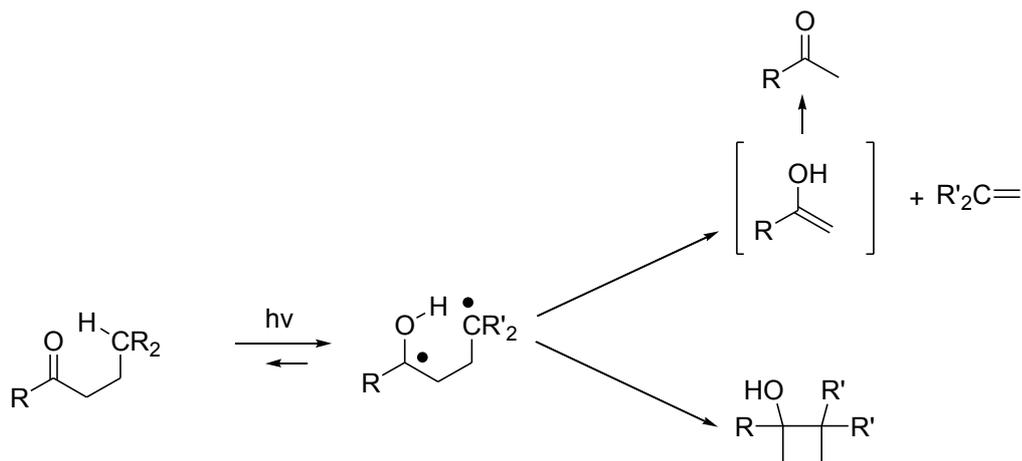


Schéma I. 83

iv) La photoréduction

La photoréduction des cétones est couramment observée. Elle a lieu la plupart du temps à partir de l'état excité $n\pi^*$ triplet et implique l'abstraction d'un atome d'hydrogène provenant d'un donneur approprié (le plus souvent le solvant). La stabilisation des radicaux formés génère souvent plusieurs produits (Schéma I. 84).

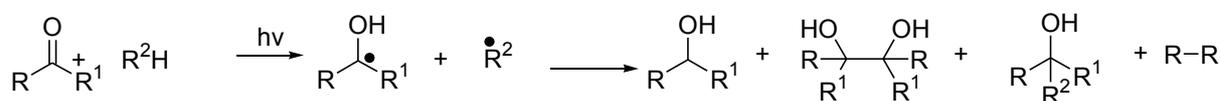


Schéma I. 84

v) La réaction de Paternò-Büchi ^[80]

La réaction de Paternò-Büchi consiste en la formation des oxétanes par l'addition photochimique [2+2] des composés carbonylés avec les alcènes.

Elle a lieu selon un procédé diradicalaire et procède par l'attaque d'un état excité $n\pi^*$ singulet ou triplet du composé carbonylé sur l'alcène (Schéma I. 85).

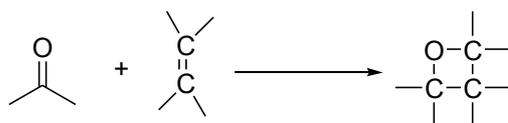


Schéma I. 85

Le mécanisme de cette réaction sera exposé de façon plus détaillée dans le chapitre traitant de la réactivité photochimique des allyl(acyl)silanes (chapitre 5).

b) La réactivité photochimique des acylsilanes

Comparés aux composés carbonylés classiques, les acylsilanes présentent des caractéristiques spectroscopiques inhabituelles (par exemple la longueur d'onde maximale d'absorption pour un acylsilane (~370-420 nm) est plus élevée que pour une cétone (~280 nm)). Les acylsilanes possèdent par conséquent une réactivité photochimique intéressante dépendant de leur structure et des conditions de réaction, et le plus souvent attribuée à la transition $n\pi^*$ de plus basse énergie du groupement carbonyle. Bien que les acylsilanes présentent dans certains cas une réactivité photochimique similaire à celle des cétones, d'autres comportements spécifiques ont été observés.

i) Formation du siloxycarbène

La photolyse d'acylsilanes dans l'éthanol et dans le méthanol a été décrite par A.G. Brook et J.M. Duff^[81] en 1967. Par exemple lorsque le benzoyltriphénylsilane est irradié en présence de pyridine, dans le méthanol, un acétal mixte est obtenu (Schéma I.86). Si l'acylsilane est optiquement actif (silicium asymétrique), la réaction procède avec rétention de configuration. L'hypothèse de la formation d'un siloxycarbène est émise (Schéma I. 86), l'acétal final étant formé par insertion de ce siloxycarbène dans la liaison O-H du méthanol

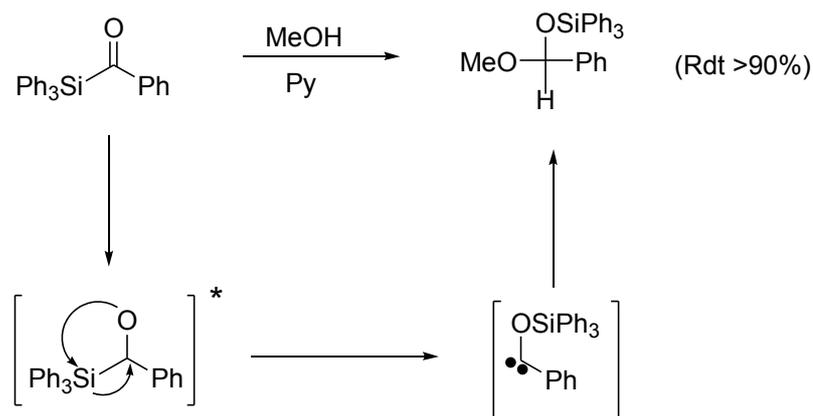


Schéma I. 86

La plupart des acylsilanes présentent ce comportement quand ils sont irradiés en présence d'agents protiques. (ROH, HCN, AcOH ...) et la formation du siloxycarbène a par la suite été démontrée par d'autres réactions de piégeage.

ii) Réactivité du siloxycarbène

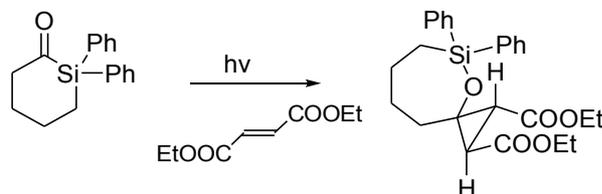


Schéma I. 87

La formation du siloxycarbène a été mise en évidence par A.G. Brook dans les années 1970 par l'étude de sa réactivité en présence d'alcènes déficients en électrons ou de composés carbonylés (Schéma I. 87).

En présence d'alcènes pauvres en électrons, le piégeage du carbène par la double liaison de l'alcène induit la formation de cyclopropane^[82].

Cette réactivité n'est cependant pas observée avec des alcènes riches en électrons tels que le cyclohexène ou le tétraméthyléthylène, ce qui suggère que le siloxycarbène formé présente un caractère nucléophile, favorisé par le caractère électropositif du groupement silylé (Schéma I. 88).



Schéma I. 88

Une deuxième réaction a permis de confirmer la formation du siloxycarbène. En effet, en présence de cétones ou d'aldéhydes simples, l'attaque nucléophile du carbène sur la fonction carbonyle aboutit à la formation d'oxiranes^[83] et de leur produit d'hydrolyse (Schéma I. 89).

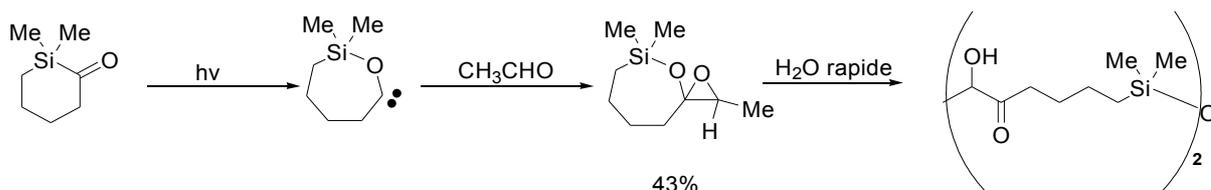


Schéma I. 89

Enfin, la photolyse du 1,1-diphényl-1-silacyclohexanone^[84] apporte une preuve supplémentaire de la formation du siloxycarbène puisque les produits obtenus sont issus du piégeage du siloxycarbène par une autre molécule d'acylsilane : on parle alors de photodimérisation. Un troisième produit obtenu est probablement issu d'un processus type Norrish 1 suivi d'une décarbonylation (Schéma I. 90).

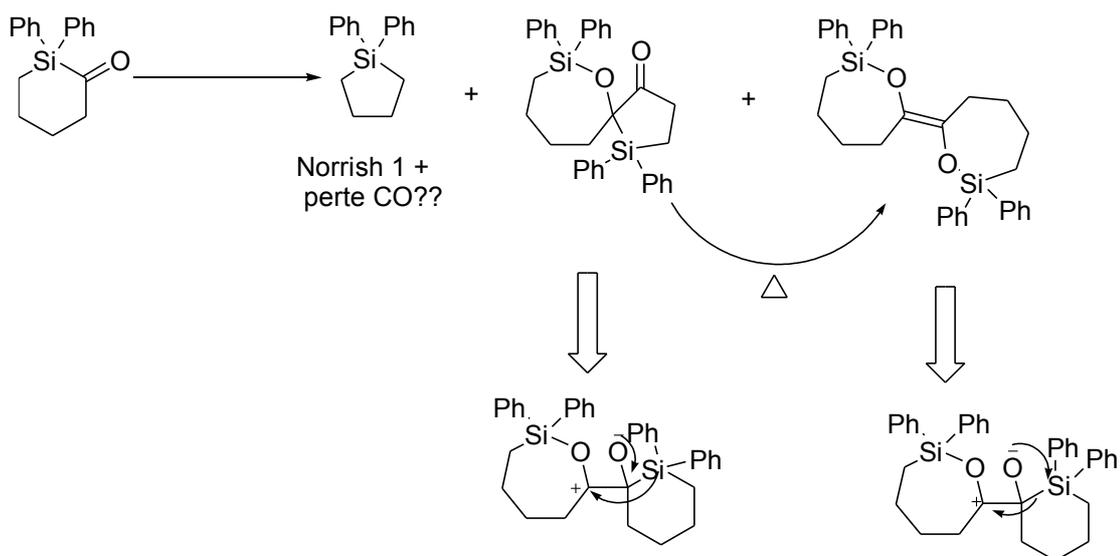


Schéma I. 90

iii) Réactivité photochimique des acylsilanes dans les solvants halogénés

Dans un solvant halogéné les acylsilanes acycliques adoptent une réactivité habituelle de composés carbonylés et leur photolyse aboutit à un processus radicalaire^[85](processus de type Norrish 1) la formation des liaisons Si-Cl, relativement fortes, étant l'un des moteur de cette réaction. La proportion des différents produits obtenus varie en fonction de la température et de la structure des acylsilanes (Schéma I. 91).

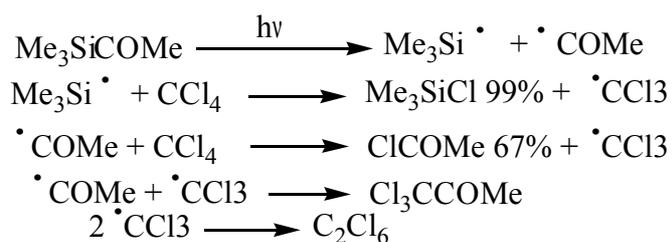


Schéma I. 91

Dans ces conditions les acylsilanes cycliques subissent aussi un clivage en α , aucune formation de siloxycarbène n'est observée. Au contraire, les aroylsilanes ne montrent aucune réactivité (peut-être en raison de leur longueur d'onde maximale d'absorption plus élevée

(420 nm)).

iv) La réaction de Norrish II vs formation du siloxycarbène

A l'instar des composés carbonylés classiques, les acylsilanes peuvent également subir une réaction de type Norrish 2 (abstraction d'hydrogène en γ). La compétition entre cette réactivité et la formation du siloxycarbène est fortement liée à la structure des acylsilanes étudiés. Au cours des années 1980-1990, M.E. Scheller et B. Frei ont étudié la réactivité de plusieurs acylsilanes fonctionnalisés.

Dans ce premier exemple^[86], l'influence de la nature du solvant est particulièrement visible, la réaction étant plus sélective dans le THF. La réaction majoritaire dans ce solvant est la fragmentation de type Norrish II donnant l'alcène **47** et l'acylsilane **48**. (Schéma I. 92).

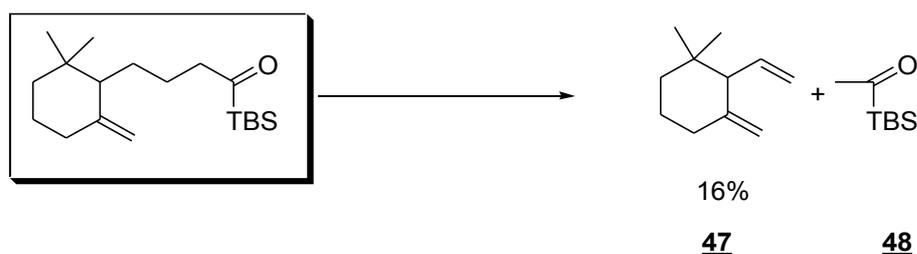


Schéma I. 92

Cependant un certain nombre de produits sont issus de la formation du siloxycarbène (Schéma I. 93)

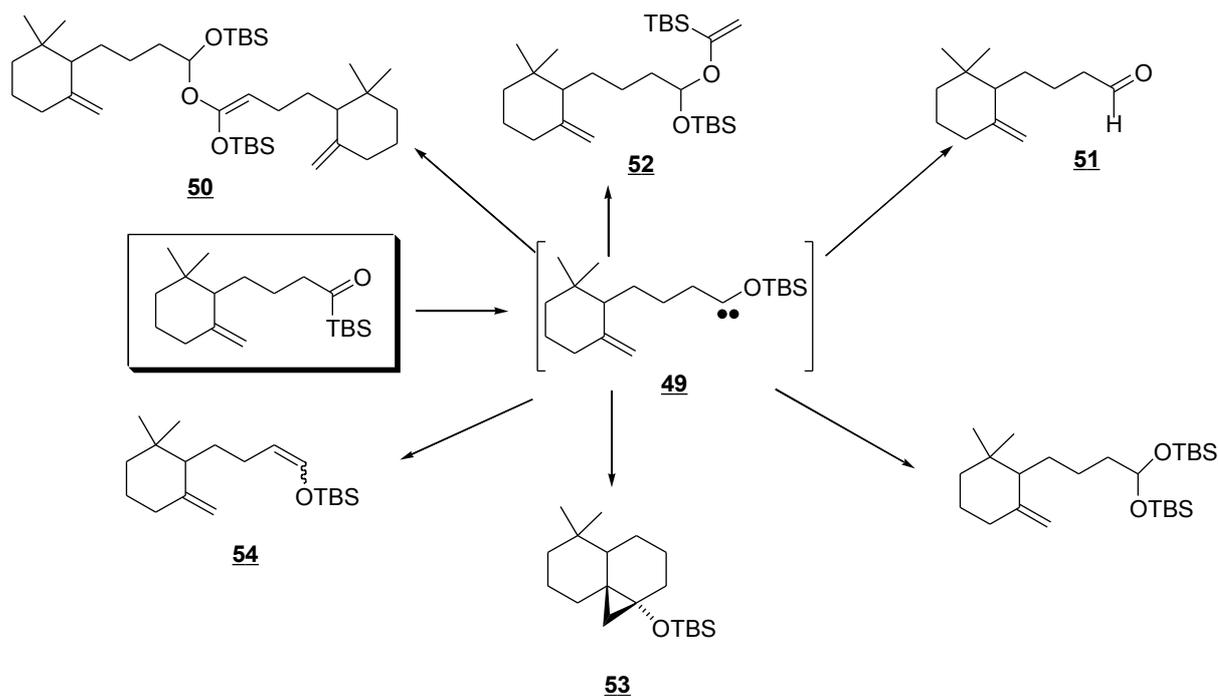


Schéma I. 93

Le produit **50** est issu du piégeage du siloxycarbène par le produit provenant de la réaction du siloxycarbène avec l'eau (Schéma I. 94). Le produit **51** est issu du piégeage du siloxycarbène par une molécule d'eau (Schéma I. 94).

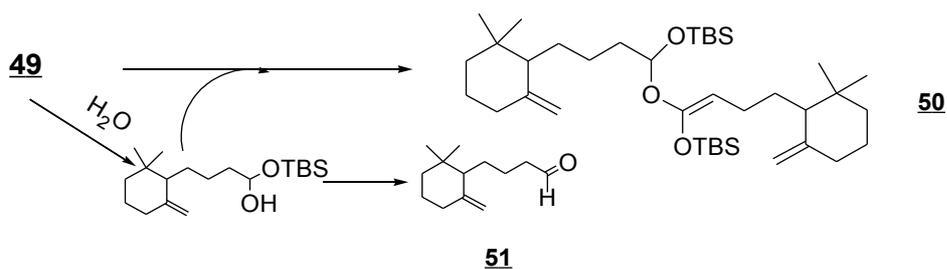


Schéma I. 94

Le produit **52** est issu du piégeage du siloxycarbène par l'énol issu de la réaction de Norrish II (Schéma I. 95). Le produit **53** est issu du piégeage intramoléculaire du siloxycarbène par la double liaison exocyclique.

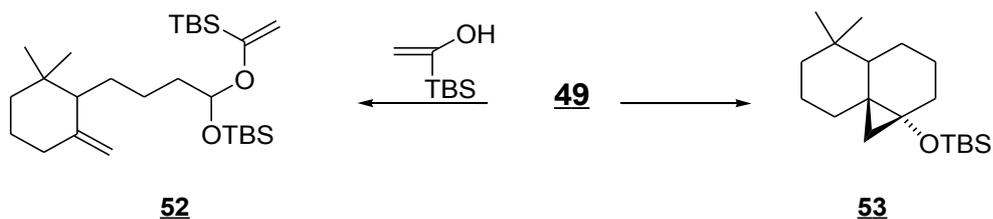


Schéma I. 95

Enfin le produit **54** provient de la formation du siloxycarbène suivie d'une transposition (Schéma I. 96)

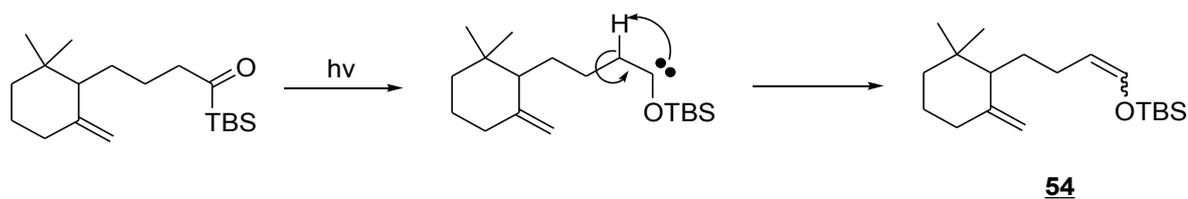
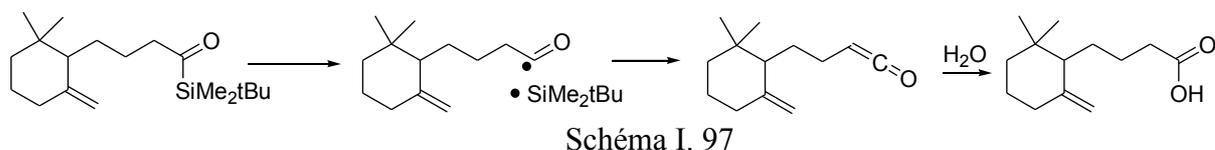


Schéma I. 96

Une réactivité type Norrish I (clivage en α) a également été mise en évidence (Schéma I. 97)



La réactivité d'autres substrats a également été explorée. L'exemple suivant^[87] concerne la réactivité d'acylsilanes α - β insaturés. Là encore une compétition Norrish 2/siloxycarbène est observée (Schéma I. 98).

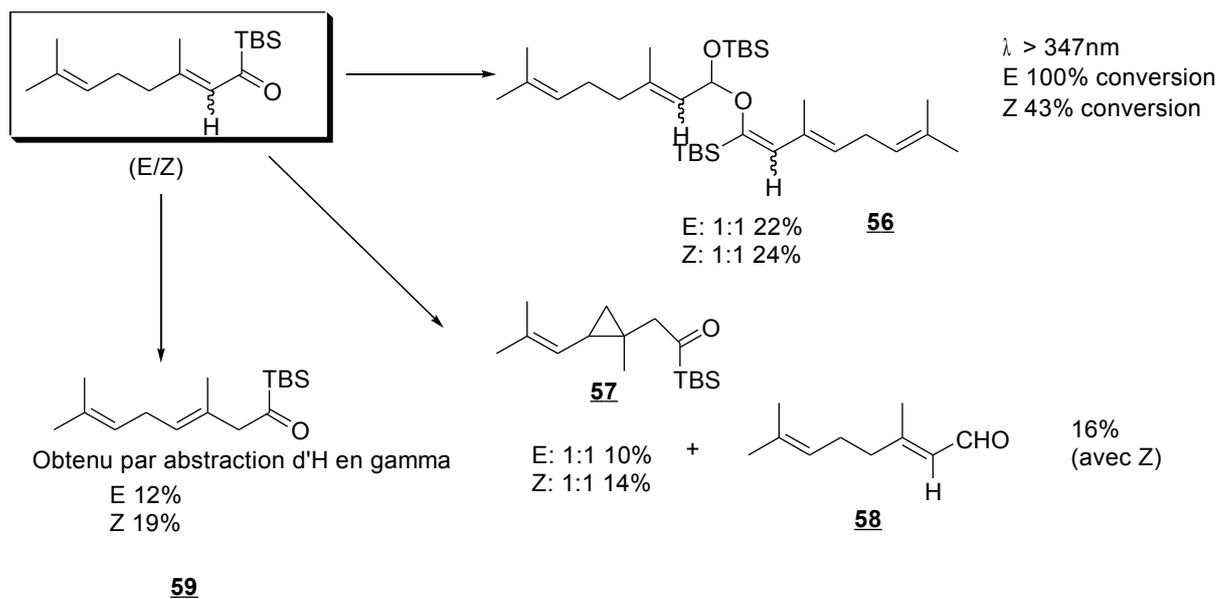


Schéma I. 98

Le produit obtenu **56** est issu de la formation du siloxycarbène **55** suivi de son piégeage par une autre molécule d'acylsilane sous la forme émol (Schéma I. 99).

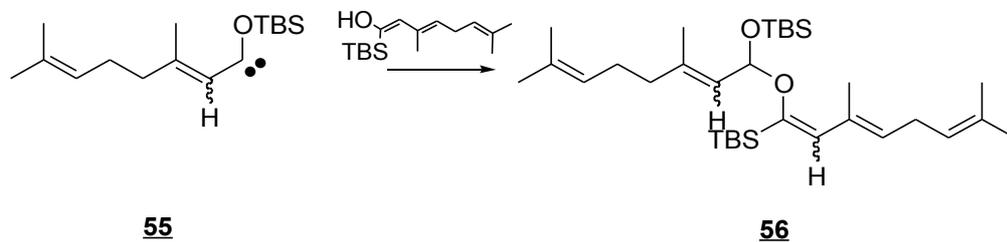
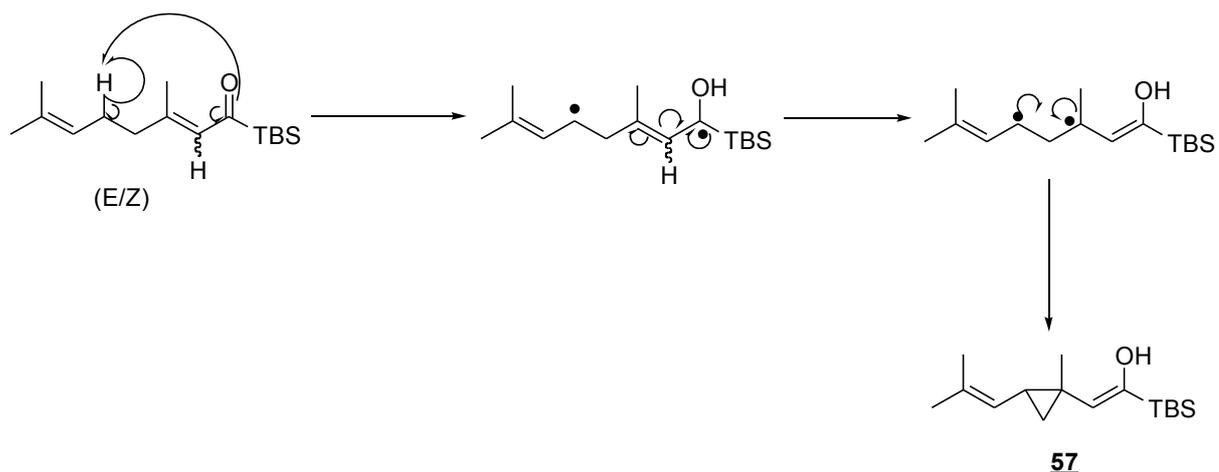
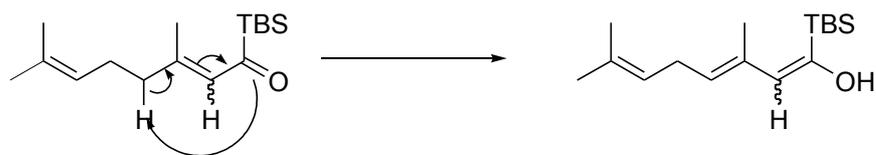


Schéma I. 99

Le produit **57** a pour origine une abstraction d'H en δ suivi d'une recombinaison (Schéma I. 100).



Enfin le produit **58** est obtenu par abstraction d'H en γ (Réactivité type Norrish 2, Schéma I. 101).



Les auteurs se sont ensuite intéressés à la réactivité de cyclopropylacylsilanes^[88]. (Schéma I. 102).

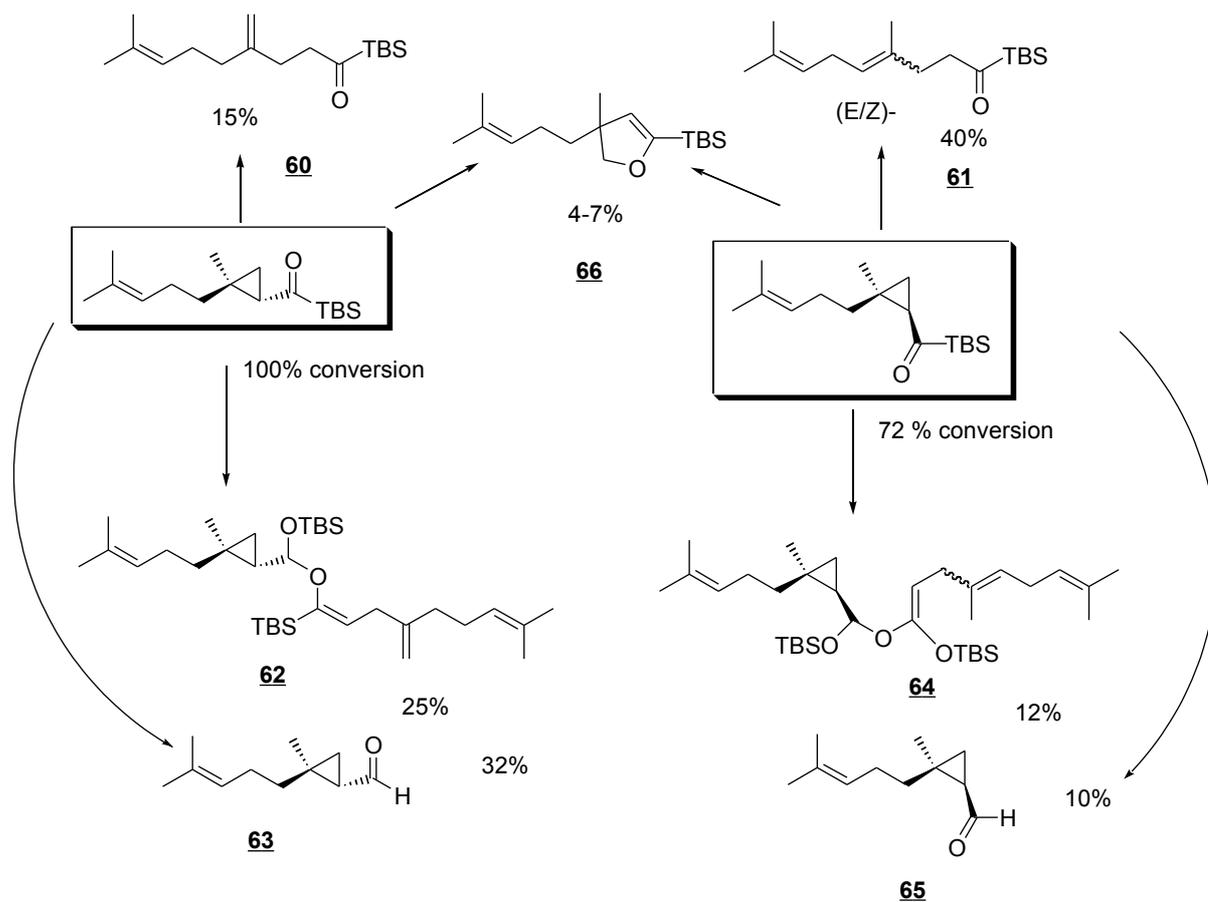


Schéma I. 102

Les produits **60** et **61** sont issus de l'abstraction d'H en γ (Norrish type II) (Schéma I. 103)

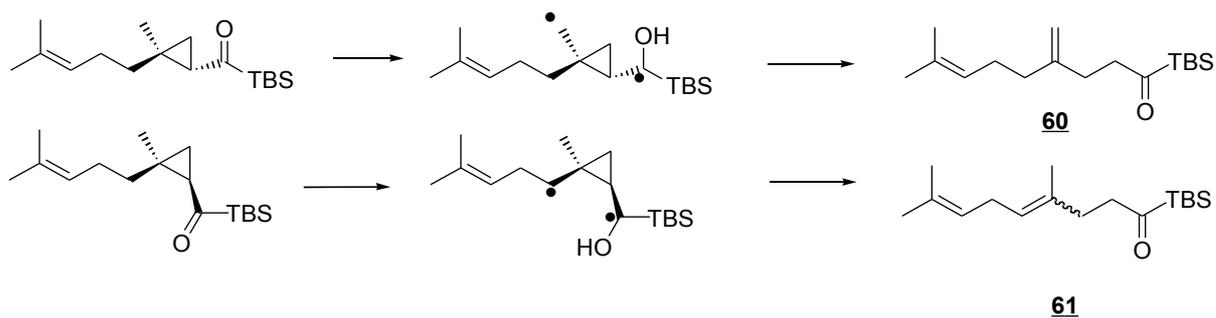


Schéma I. 103

On retrouve également dans ce cas les produits formés à partir du siloxycarbène (**62**, **63**, **64** et **65**).

Le produit **66** est obtenu par rupture d'une liaison C-C du cycle cyclopropanique suivi d'une addition intramoléculaire sur le groupement carbonyle. Ce type de réaction n'avait jamais été observé auparavant sur les acylsilanes (Schéma I. 104).

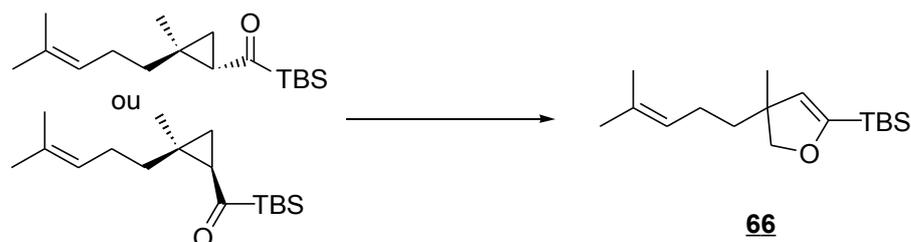


Schéma I. 104

Enfin le dernier exemple concerne la réactivité des α - β -époxyacylsilanes^[89]. Dans ce cas seul deux produits sont obtenus (Schéma I. 105).

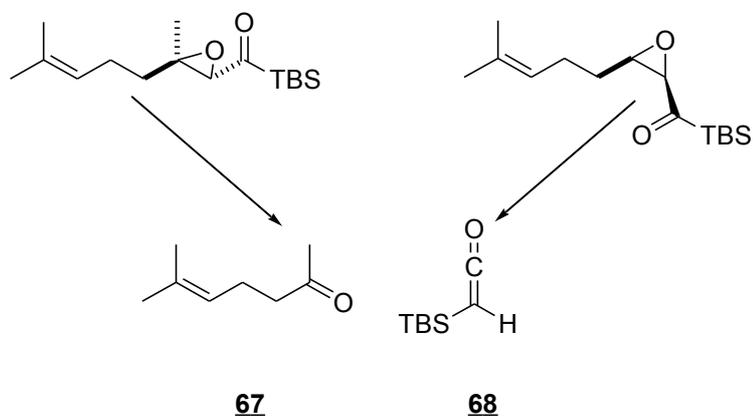


Schéma I. 105

L'obtention de ces deux produits n'étant pas explicable par les voies réactionnelles habituelles des acylsilanes (formation du siloxycarbène ou Norrish II), l'auteur propose un mécanisme différent, propre aux α , β -époxycétones (Schéma I. 106).

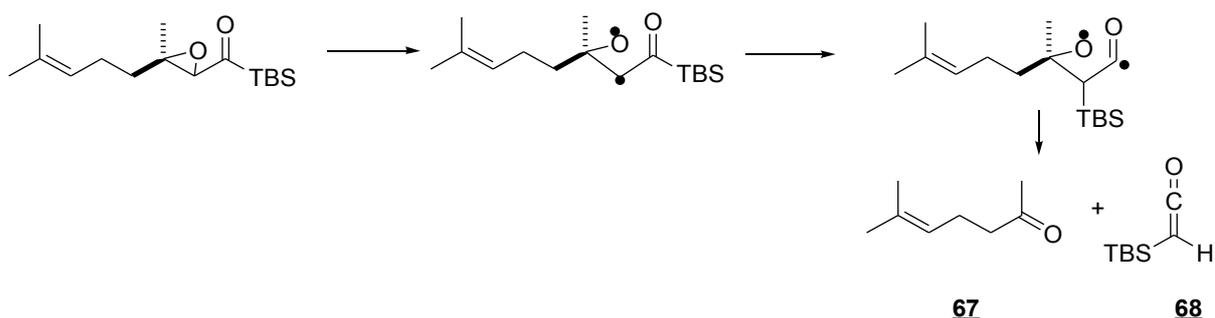


Schéma I. 106

Après rupture de la liaison C_α-O suivie de la migration [1,2] du groupement silylé, le biradical 1,4 obtenu subit une fragmentation pour aboutir aux produits **67** et **68**.

v) Application de la photochimie des acylsilanes à la préparation d'antitumoraux^[90]

En 2005, la réactivité photochimique particulière des acylsilanes a été exploitée afin d'élaborer de nouveaux anticancéreux potentiels.

Cette étude repose sur l'élaboration de nouvelles molécules dont la stabilité varie en fonction du pH. En effet, des études ont démontré que le microenvironnement des tumeurs cancéreuses présentait un pH plus acide (6,2-7) que celui des tissus normaux(7,4), cette acidité pouvant être accrue par administration de glucoses sans affecter le pH des tissus sains. Par conséquent, les acétals de glycosides semblaient pouvoir être de bons antitumoraux puisqu'ils pouvaient potentiellement répondre aux deux critères suivants :

- très faible stabilité en milieu acide permettant la libération très rapide de l'aldéhyde correspondant dans l'environnement de la tumeur
- caractère cytotoxique de l'aldéhyde libéré

Plusieurs acétals de glycosides ont été testés. Ces études ont montré que ces substrats présentaient une bonne stabilité au pH physiologique mais étaient au contraire assez instables au pH plus acide dans l'environnement de la tumeur. Cependant, la majeure partie des acétals de glycosides «classiques» testés n'ont pas donné les résultats escomptés car ils demeuraient

relativement stables en milieu acide.

Une nouvelle classe de acétals de glycosides, les siloxyacétals de glycosides, a donc été mise au point afin de remédier à ces problèmes. La synthèse des ces acétals est basée sur la réactivité des acylsilanes avec les alcools, mise en évidence par Brook en 1967. Ils sont donc préparés par insertion du siloxycarbène dans la liaison OH de divers sucres et à différentes positions sur le sucre (Schéma I. 107).

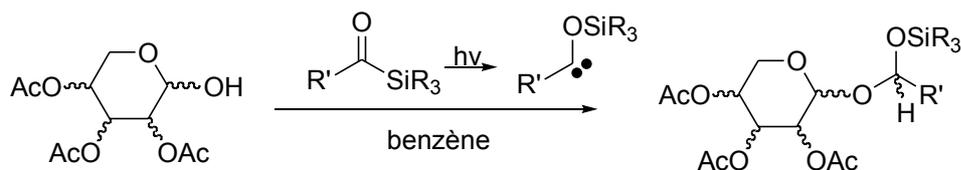
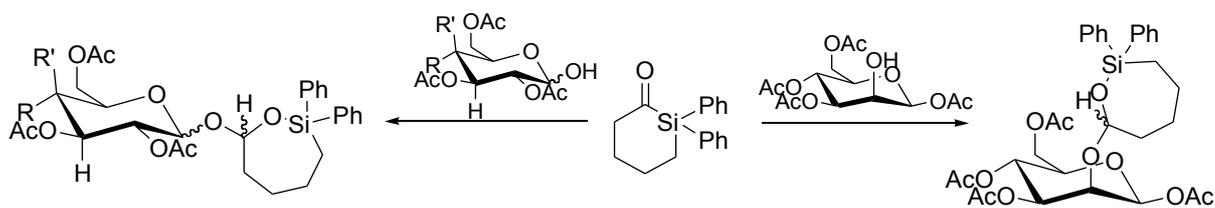


Schéma I. 107

Ainsi, les composés **69-78** ont été préparés (Schémas I.108, I109)



R = OAc, R' = H

69

R = H, R' = OAc

70

R = tetraOAc-β-D-galactopyranoside, R' = H

71

72

Schéma I. 108

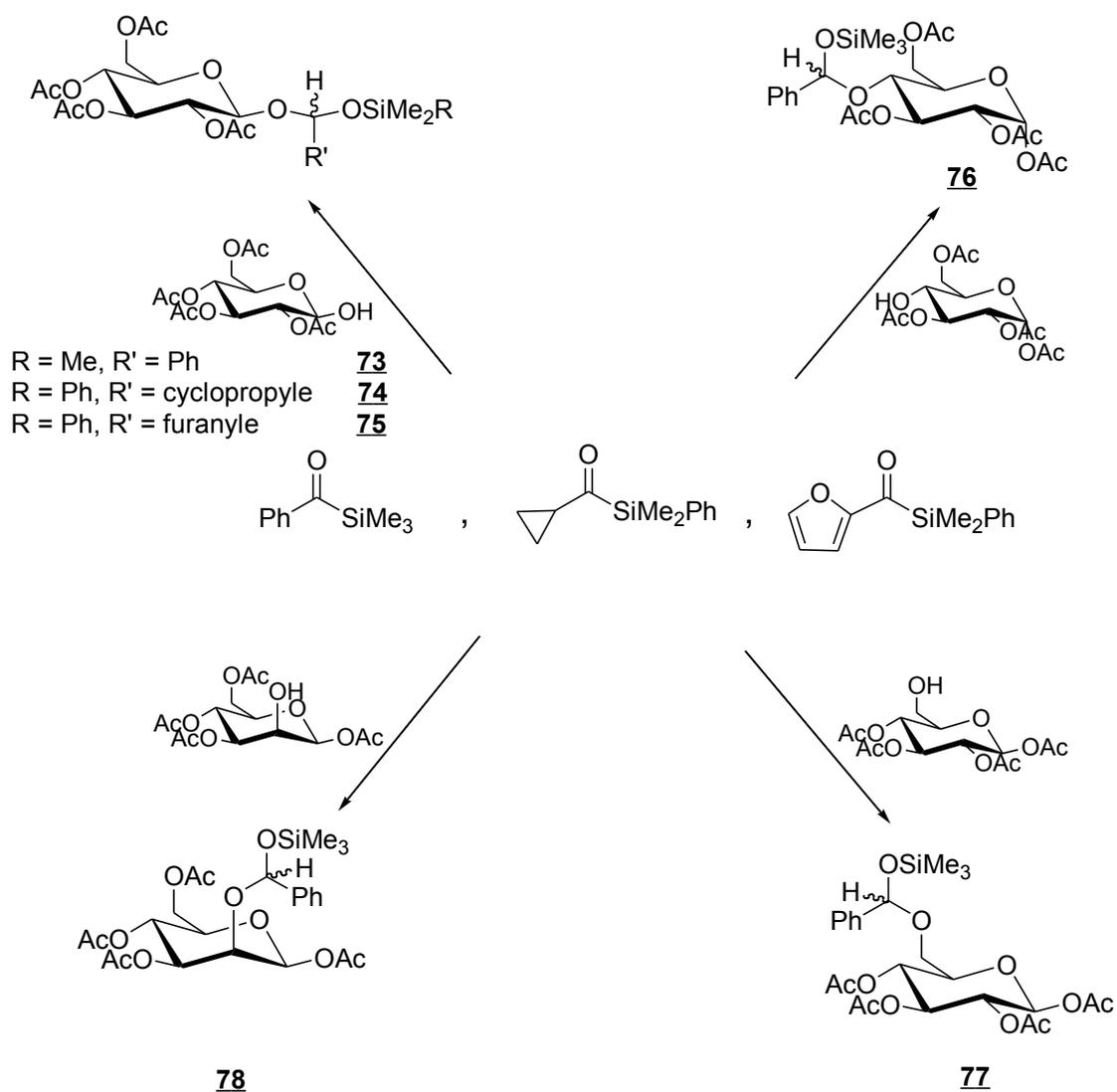
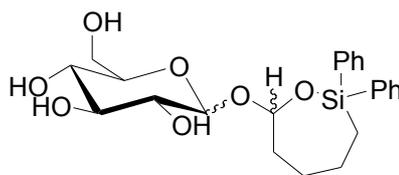


Schéma I. 109

Les siloxyacétals de glycosides ont tous été isolés sous forme d'un mélange 1/1 de diastéréoisomères et la réaction a lieu avec rétention de configuration du carbone anomérique.

Après désacétalisation par MeO^-/MeOH , les tests biologiques ont montré une certaine activité du substrat **79**.



79

Schéma I. 110

L'ensemble de cette étude bibliographique sur la photochimie de acylsilanes nous montre que la réactivité des acylsilanes placée sous activation photochimique est influencée par la nature du solvant et la structure de l'acylsilane. Trois comportements sont observés :

- deux comportements habituels des composés carbonylés classiques (clivage en α (Norrish I) et abstraction d'hydrogène en γ (Norrish II))
- Un comportement spécifique des acylsilanes : la formation du siloxycarbène

Il est particulièrement intéressant de noter que

- la nature du groupement silylé semble n'avoir aucune influence particulière sur cette réactivité.
- aucun exemple de cycloaddition [2+2] n'a été trouvé dans la littérature
- dans tous les cas étudiés le silicium porte des substituants classiques, non réactifs dans les conditions de réaction. Il paraissait donc intéressant de considérer la réactivité d'allyl(acyl)silanes.

Chapitre 2 : Evaluation des éthers d'énol et des thioéthers d'énol C-trialkylsilylés comme intermédiaires dans la synthèse d'acylsilanes

Chapitre 2 : EVALUATION DES ETHERS D'ENOL ET DES THIOETHERS D'ENOL C-
TRIALKYL SILYLES COMME INTERMEDIAIRES DANS LA SYNTHÈSE
D'ACYLSILANES ^[91]

1) Introduction

Les acylsilanes sont des composés intéressants possédant des propriétés spécifiques en plus de celles propres aux dérivés carbonyles^{[92][93][94][95]}. L'intérêt de leur chimie est fortement dépendant de la facilité plus ou moins grande de leur synthèse. Comme nous l'avons décrit dans l'étude bibliographique, plusieurs stratégies ont été rapportées, à partir de composés aussi variés que des aldéhydes^{[14][15][23]}, des esters^[96], des chlorures d'acyle^{[97][98][12][99][100][101][102]} des halogénures d'alkyle^{[103][104][5][7]}, des triflates^{[103][104][5][7]}, des époxydes^{[25][8]}, des diols^[26] etc... Une des méthodes les plus générales est basée sur le concept de renversement de polarité («umpolung») et utilise les dithioacétals comme intermédiaires clés. Proposée pour la première fois par les groupes de Corey et Brook^{[14][15]}, essentiellement par la silylation de dithioacétals, donc à partir d'aldéhydes, cette méthodologie a été ensuite étendue à l'approche alternative utilisant l'alkylation de 2-lithio-2-triméthylsilyl-1,3-dithiane en tant qu'équivalent de silylcarbonyle^{[103][104][5][7][25][8][26]}. La voie des dithioacétals est très utilisée, et elle est impliquée dans la préparation d'un large panel d'acylsilanes, y compris les acylsilanes fonctionnalisés et les bis(acylsilanes)^{[103][104][5][7][25][8][26]}.

La méthode des dithioacétals présente cependant plusieurs inconvénients inhérents à la dernière étape de libération du carbonyle, qui nécessite des conditions d'hydrolyse oxydantes. Même s'il est possible d'éviter l'utilisation des sels de mercure initialement proposée, les conditions ne sont pas triviales et ne sont pas toujours compatibles avec certains groupes fonctionnels (en particulier les doubles liaisons). Cependant, l'utilisation d'aldéhydes comme produits de départ présente un avantage non négligeable, de nombreux représentants étant disponibles commercialement. Néanmoins, assez peu d'attention a été portée à d'autres méthodes de préparation d'acylsilanes à partir d'aldéhydes.

Une méthode décrite par Yoshida et collaborateurs ^[23] semble ne pas avoir été beaucoup

exploitée^[105]. Basée sur une réaction de Peterson, cette méthode est intéressante en raison des conditions d'hydrolyse classiques (assez douces) requises dans la dernière étape. Elle consiste à déprotonner le méthoxybis(triméthylsilyl)méthane **7** avec du *s*-BuLi dans le THF et à faire réagir l'anion obtenu avec les aldéhydes. Le brut réactionnel contenant le 1-méthoxy-1-triméthylsilyl-1-alcène **80** est hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué dans un mélange eau/THF pour donner l'acylsilane **81**. Cette méthode a permis l'accès à un certain nombre d'acylsilanes aliphatiques avec des rendements moyens à très bons^[23] (Schéma II. 1).

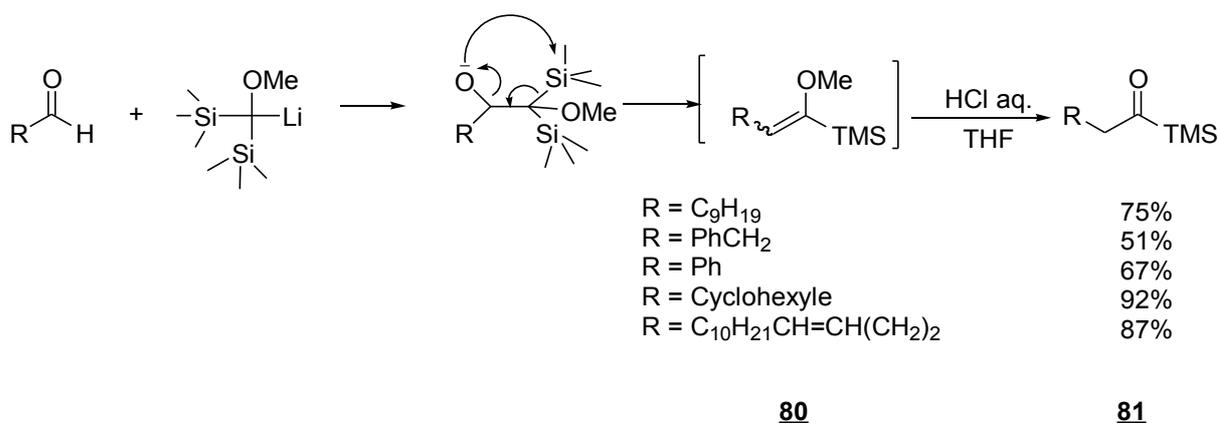
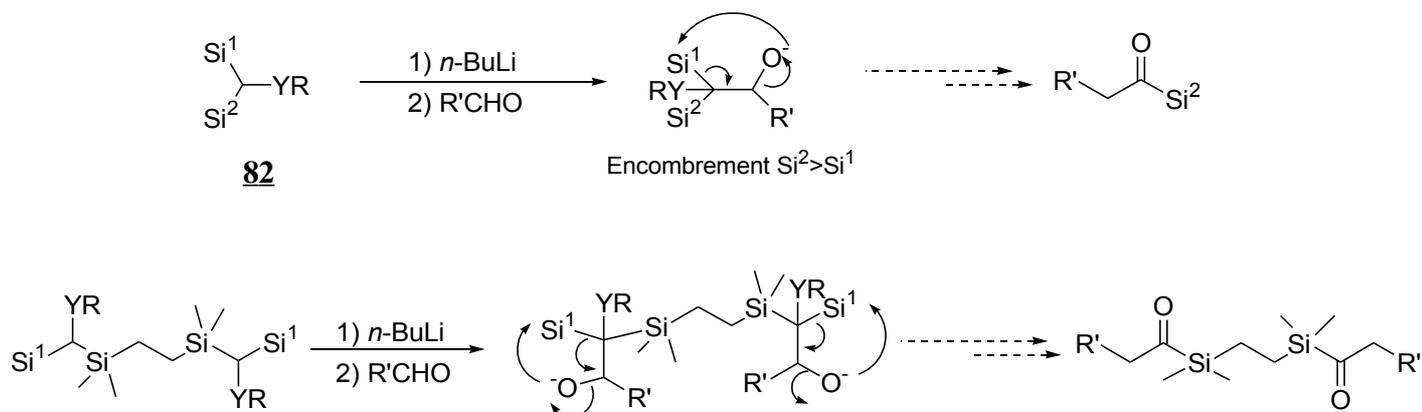


Schéma II. 1

Etant impliqués dans divers aspects de la chimie des acylsilanes, en particulier les acylsilanes fonctionnalisés et les bis(acylsilanes), nous nous sommes intéressés à une possible extension de l'approche proposée par Yoshida. Dans le cadre de cette étude, notre attention s'est tout d'abord davantage focalisée sur la préparation des synthons bis(silylés) que sur l'étape d'hydrolyse. Nos objectifs étaient d'étudier la sélectivité de l'étape d'élimination de la réaction de Peterson lorsque Si¹≠Si² (Schéma II. 2, **82**, YR=OMe) en vue de l'application possible à la synthèse de bis(acylsilanes) à siliciums internes puis d'étendre la méthodologie aux analogues soufrés (Schéma II. 2, **82**, YR=SPh, SMe).



YR = OMe, SMe, SPh

Si¹ = Si² = SiMe₃

Si¹ = SiMe₃ ≠ Si²

Schéma II. 2

2) Préparation des synthons bis(silylés) oxygénés 7, **82b** et **82c**^[106]

Une première étude a porté sur divers exemples de synthons bis(silylés) oxygénés préparés en appliquant au méthoxyméthyl(triméthyl)silane la séquence métallation-silylation développée par Yoshida^[23]. La réaction fonctionne bien pour le bis(triméthylsilyl)méthoxyméthane **7** comme rapporté par Yoshida. Elle a ensuite été étendue au dérivé (tert-butyl)diméthysilyl (TBDMS) **82b** mais dans ce cas la réaction est plus difficile. Curieusement, de meilleurs rendements sont obtenus avec le dérivé tris(isopropylsilyle) (TIPS) **82c** (Schéma II. 3, Tableau II.1).

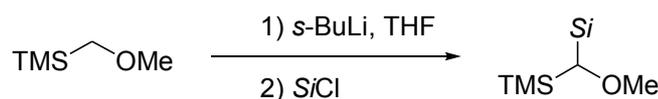


Schéma II. 3

<i>Si</i>	Produit (Rdt %)
TMS	7 (85) ^[23]
TBDMS	82b (28)
TIPS	82c (56)

Tableau II. 1

Ces synthons silylés ont été préparés afin d'établir une éventuelle sélectivité de la réaction de Peterson. De plus, le dérivé tétrasilylé **83** a été préparé, bien qu'avec un faible rendement, afin d'étudier une application possible à la synthèse de bis(acylsilanes) à siliciums internes (type II, voir partie bibliographique page 27) (Schéma II. 4).

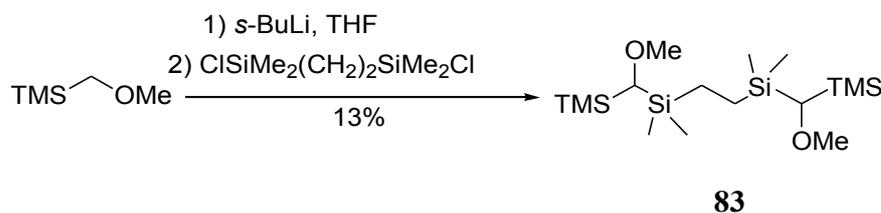


Schéma II. 4

3) Application de la réaction de Peterson aux substrats oxygénés **7**, **82b** et **82c** ^[106]

La chimiosélectivité de l'étape d'élimination de l'oléfination de Peterson n'a jamais été étudiée sur des espèces bis(silylées). L'hypothèse a été émise que la formation intramolécule de la liaison Si-O devrait être plus favorable avec le silicium le moins encombré du groupement TMS. Lorsque le synthon **82b** est traité par le *n*-BuLi, le dérivé lithié qui en résulte réagit avec le nonaldéhyde pour donner, après hydrolyse acide de l'éther d'énol intermédiaire, l'acylsilane **84** exclusivement avec un rendement de 42%. Avec le

benzaldéhyde, le rendement chute à 15% (**85**). Cependant, aucune réaction n'est observée avec le dérivé TIPS **82c** traité dans les mêmes conditions (Schéma II. 5). Le *n*-BuLi a alors été remplacé par du *s*-BuLi, mais même dans ces conditions, l'anion intermédiaire ne se forme pas (signal du proton toujours visible en RMN ¹H après une deutération) et la réaction de Peterson ne peut par conséquent pas avoir lieu.

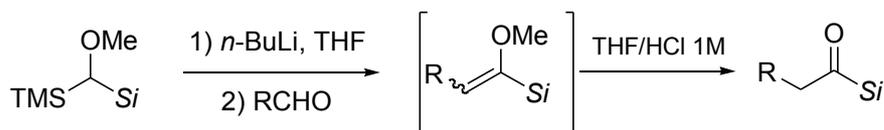


Schéma II. 5

Substrat	Si	R	Produit (%)
82b	TBDMS	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	84 (42)
82b	TBDMS	Ph	85 (15) ^{[107][108]}
82c	TIPS	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	- (0)

Tableau II. 2

Bien que les rendements globaux soient modestes, ces résultats encourageants nous ont amené à étendre cette réaction au synthon **83** en vue d'accéder éventuellement à un bis(acylsilane) (Schéma II. 6).

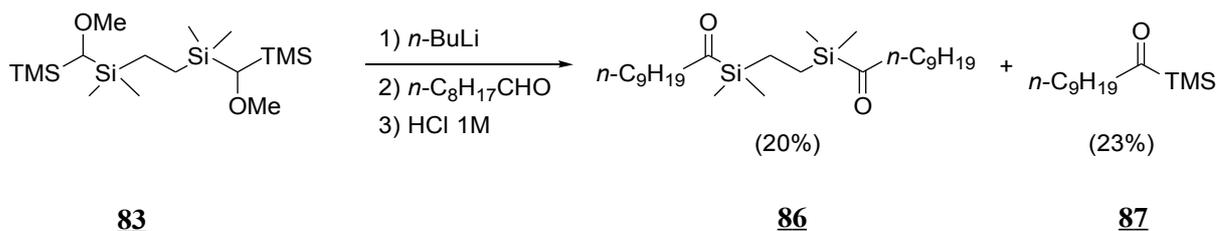


Schéma II. 6

Lorsque le composé **83** est mis en réaction dans les mêmes conditions, le bis(acylsilane) **86** attendu et le décanoyltriméthylsilane **87** ^{[29][109][110]} sont obtenus avec des rendements similaires. La différence de l'encombrement stérique des deux groupements silylés (TMS et SiMe₂CH₂CH₂SiMe₂R) est manifestement insuffisante pour avoir une réaction de Peterson

régiosélective.

En conclusion de ce paragraphe :

- Nous avons confirmé l'utilité du substrat bis(TMS) **7** pour la synthèse d'acyl(triméthyl)silanes^[23].
- les substrats oxygénés **82b**, **82c** et **83** s'avèrent être moins intéressants que le substrat **7** sur le plan préparatif en raison des faibles rendements des étapes successives de leur synthèse.

Nous avons alors tourné notre attention vers les analogues soufrés des synthons **82** susceptibles de conduire aux acylsilanes *via* un thioéther d'énol C-silylé.

4) Préparation des synthons bis(silylés) soufrés

Nos essais préliminaires ont été réalisés sur le phénylthio(triméthylsilyl)méthane **88**. Le dérivé bis(silylé) **82d** est préparé à partir du phénylthio(triméthylsilyl)méthane **88**, selon un procédé identique à celui appliqué au méthoxy(triméthylsilyl)méthane, excepté que la présence du soufre permet l'utilisation du *n*-BuLi^[111]. Etant donné que l'oléfination de Peterson n'avait jamais été appliquée à ce type de substrat, il a été nécessaire, dans un premier temps, d'adapter les conditions de réaction. Le thioéther d'énol **89** a ensuite été obtenu avec un bon rendement. Cependant, toutes les tentatives d'hydrolyse permettant d'aboutir à l'acylsilane ont échoué (HCl 2M, 6M, 11M, H₂SO₄, CF₃COOH, TiCl₄, CuCl₂, HClO₄ ...) (Schéma II. 7). Notre attention s'est alors rapidement portée sur le dérivé méthylthio(triméthylsilyl)méthane **90**.

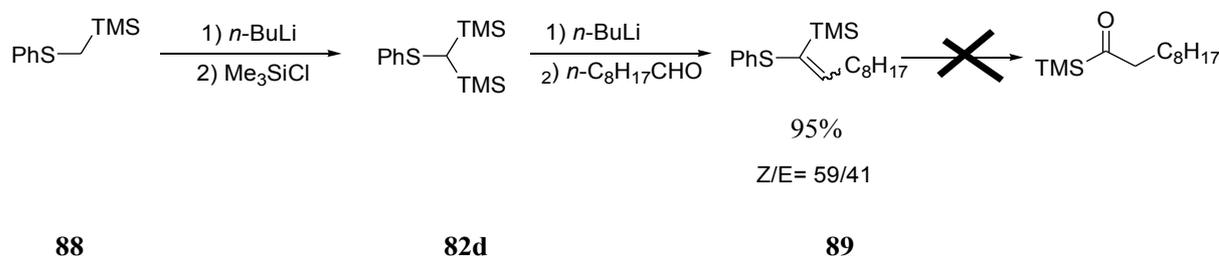


Schéma II. 7

Le méthylthio(triméthylsilyl)méthane **90** n'est pas commercial et a dû être préparé selon la littérature^[112], à partir du diméthylsulfure.

Comme pour la série oxygénée, seul le dérivé bis(triméthylsilyle) **82e** a déjà été préparé, à des fins différentes^[111] (préparation de thioéthers d'énol silylés). Contrairement à ce qui a été observé en série oxygénée, le dérivé TBDMS **82f**, préparé dans les mêmes conditions, a été obtenu avec un bon rendement (Schéma II. 8).

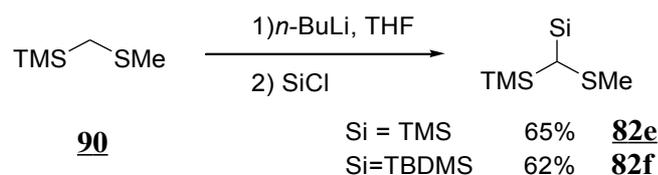


Schéma II. 8

5) Application de la réaction de Peterson aux synthons soufrés **82e** et **82f**

Comme précédemment, nous nous sommes intéressés à l'application de la réaction de Peterson à nos dérivés méthylthiobis(trialkylsilyl)méthanés **82e** et **82f**. Nous souhaitons, comme dans le cas des dérivés oxygénés, étudier la sélectivité de cette réaction en vue de l'application possible à la synthèse de bis(acylsilanes) à siliciums internes.

La réaction de Peterson a été effectuée dans les mêmes conditions que celles mises en place pour le bis(triméthylsilyl)phénylthiométhane **82d**. L'anion résultant du synthon **82e** réagit avec le benzaldéhyde pour donner le thioéther d'énol **91a** avec un bon rendement, dans un mélange de stéréomères E/Z = 58/42 déterminé par une expérience NOE (Schéma II. 10). Nous avons irradié le proton éthylénique à $\delta = 6,81$ ppm et nous avons observé un NOE de 5% sur les protons du méthyle porté par le soufre. Nous avons irradié les protons du méthyle porté par le soufre à $\delta = 2,35$ ppm et nous avons observé un NOE de 3% sur le proton éthylénique. La réaction a été appliquée avec succès à une série d'aldéhydes pour donner les thioéthers d'énol **91b** à **91f**, avec des rendements corrects, parfois accompagnés par une quantité minoritaire de composé de départ (Schéma II. 9, Tableau II. 3).

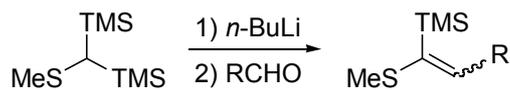


Schéma II. 9

R	Conversion(%)	Produit (%)	Rapport diast. (%)
Ph*	100	91a (91)	58/42*
Bn	64	91b (38)	67/33
BnCH ₂	86	91c (52)	79/21
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	100	91d (65)	52/48
Et ₂ CH	90	91e (67)	51/49
EtCH=CH(CH ₂) ₄	90	91f (68)	57/43

* Stéréoisomère majoritaire E déterminé par NOE uniquement sur ce composé

Tableau II. 3

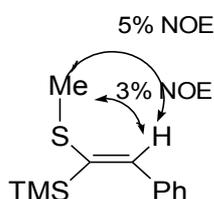


Schéma II.10

En raison de la perte de la stéréochimie dans l'étape d'hydrolyse suivante, la nature des stéréoisomères n'a pas été davantage déterminée. Cependant, la comparaison des déplacements chimiques des carbones éthyléniques des produits **91b** à **91f** avec ceux du produit **91a** pour lequel la stéréochimie a été établie par expérience NOE, semble indiquer que, dans le cas de ces produits, l'isomère Z est l'isomère majoritaire (Schéma II. 11 Tableau II. 4). Une expérience NOE a été tentée sur le thioéther d'énol **91b** mais le résultat obtenu ne permettant pas de conclure, cette hypothèse n'a pu être confirmée.

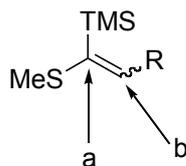


Schéma II. 11

R	δ_{Ca} (ppm) Produit majoritaire	δ_{Ca} (ppm) Produit minoritaire	δ_{Cb} (ppm) Produit majoritaire	δ_{Cb} (ppm) Produit minoritaire
Ph*	137,6	139,7	132,1	138,7
Bn	138,0	135,7	144,6	130,9
BnCH ₂	137,7	134,4	145,6	132,2
Et ₂ CH	136,7	-	152,6	140,3
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	136,6	133,2	147,3	134,1
EtCH=CH(CH ₂) ₄	136,8	143,1	147,1	133,9

*isomère majoritaire E déterminé par NOE

Tableau II. 4

Notre attention s'est ensuite portée sur l'étude de la sélectivité de la réaction de Peterson. Malheureusement, contrairement aux dérivé méthoxy **84**, la réaction du dérivé soufré **82f** substitué par un groupement *tert*-butyldiméthysilyle avec les aldéhydes donne un mélange des deux thioéthers d'énol **91a+92** et **91d+93** (Schéma II. 12, Tableau II. 5). Comme attendu, le produit majoritaire résulte de l'élimination du groupement le moins encombré TMS, mais la sélectivité est trop faible pour envisager une application dans la synthèse des bis(acylsilanes).

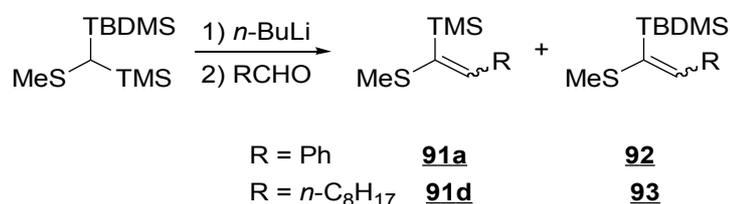


Schéma II. 12

R	% Conversion	Produit (%)	Rapport
			91/92 (ou 93)
Ph	100	91a+92	27/73*
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	100	91d+93	30/70*

*produits bruts, rapport **91/92** (ou **93**) déterminé par RMN 1H, rapport diastéréoisomérique non déterminé

Tableau II. 5

6) Conversion des thioéthers d'énol en acylsilanes

L'objectif de départ de cette étude était de trouver une voie menant aux acylsilanes qui ne nécessiterait pas des conditions «dures», telles que l'hydrolyse oxydante de la fonction dithiocétale. Contrairement à celle d'un éther d'énol, l'hydrolyse d'un thioéther d'énol n'est pas une réaction triviale puisque, soit des additifs (TiCl₄, CuSO₄, HgO)^{[113][114][115]}, soit des acides très forts^[116] sont souvent nécessaires, même si des conditions plus classiques ont été mentionnées^[117](HCl 20%, dans le dioxane; HCl 10% dans l'acétone à reflux...). Des conditions variées ont été testées sur le composé modèle **91a** et seules celles rapportées dans le tableau II. 6 donnent des résultats satisfaisants. Le thioéther d'énol C-silylé **91a** est proprement mais très lentement hydrolysé en utilisant l'acide trifluoroacétique dans un milieu biphasique, ou l'HCl aqueux dans le THF ou l'acétone. En raison du temps de réaction très long, un sous-produit résultant de l'ouverture du THF est formé et complique la purification (Schéma II. 13, Tableau II. 6).

Le mélange HCl aqueux/acétone à reflux a été finalement choisi comme protocole standard et a été appliqué aux composés **91a-91f**, donnant les acylsilanes **94a-94f** avec des rendements corrects (Schéma II. 14 Tableau II. 7). Il est surprenant de noter que ces conditions sont compatibles avec le composé insaturé **94f** qui est obtenu avec un bon rendement sans isomérisation.

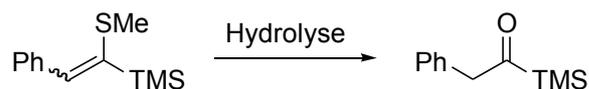


Schéma II. 13

Conditions	Rdts (%)
HCl 3M-THF 2/3 reflux 40h	74*
HCl 2M-Acétone 2/3 reflux 40h	75
TFA (10éq.), dichloroéthane-H ₂ O 8/2 reflux 40h	75

*sous-produit Cl(CH₂)₄O(CH₂)₄Cl^[118]

Tableau II. 6

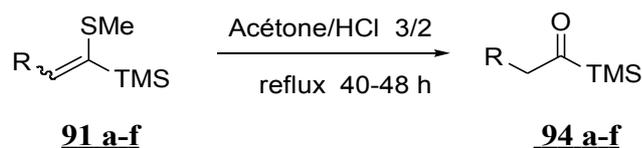


Schéma II. 14

R	Produit (%)
Ph	94a (75) ^{[23][119]}
Bn	94b (74) ^{[23][119][120]}
BnCH ₂	94c (60) ^{[119][121]}
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	94d (54) ^{[23][119][120]}
Et ₂ CH	94e (67)
EtCH=CH(CH ₂) ₄	94f (76)

Tableau II. 7

7) Application à la synthèse de bis(acylsilanes) à silicium externes (type I).

Cette méthodologie ayant donné de bons résultats pour la synthèse d'acylsilanes simples, nous avons ensuite souhaité l'étendre à la synthèse de bis(acylsilanes) à siliciums externes (type I), en utilisant un dialdéhyde lors de la réaction de Peterson. Deux dialdéhydes ont été choisis : le téréphtalaldéhyde et le glutaraldéhyde. Ce dernier n'étant pas commercial, a été préparé par hydrolyse du 3,4-dihydro-2-méthoxy-2H-pyrane^[122].

Les bis(acylsilanes) **98a** et **98b** ont été préparés (Schéma II. 15). Deux équivalents du synthon **82e** sont traités par le *n*-BuLi et le dérivé lithié qui en résulte réagit avec le dialdéhyde **95** ou **96** pour donner, après hydrolyse du bis(thioéther d'énol) intermédiaire **97a** ou **97b**, les bis(acylsilanes) **98a** et **98b**, respectivement. Cependant la transformation globale est moins efficace que dans des synthèses précédemment reportées^[5], à partir de 2-triméthylsilyl-1,3-dithiane.

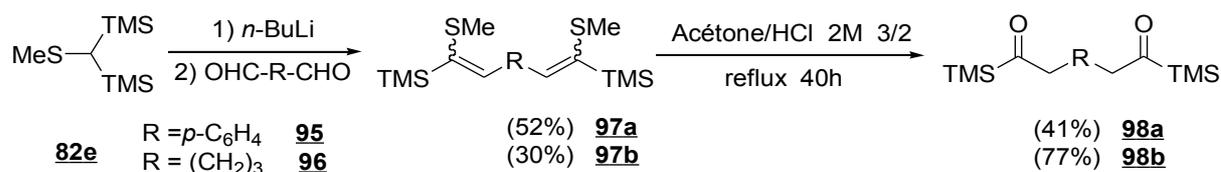


Schéma II. 15

8) Tentative de fonctionnalisation de l'acylsilane lors de l'étape d'hydrolyse

La séquence que nous avons décrite peut être valorisée en fonctionnalisant l'acylsilane lors de l'étape finale de libération du carbonyle. Cette fonctionnalisation pourrait être obtenue par une addition d'iode ou de NBS, ou encore une réaction d'osmylation sur la double liaison du thioéther d'énol intermédiaire. L'acylsilane α -halogéné ou α -hydroxylé pourrait alors être obtenu (Schéma II. 16). Ce type de réactions avait au préalable été envisagé et réalisé avec succès par Yoshida^[23] sur un éther d'énol intermédiaire (Schéma II.17).

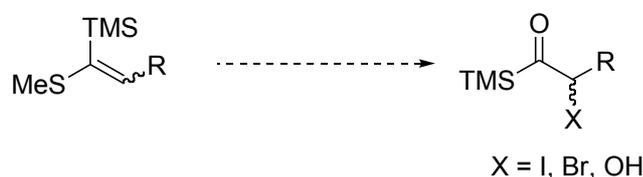


Schéma II. 16

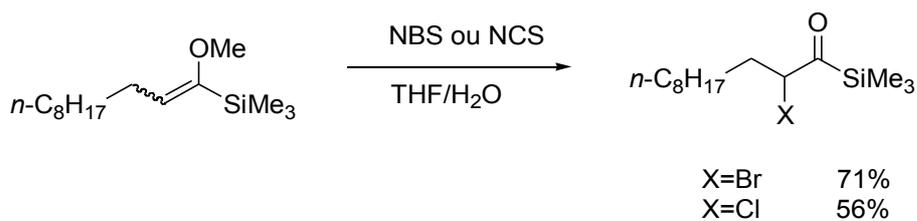


Schéma II. 17

La réaction d'osmylation sur des thioéthérés d'énol a été décrite dans la littérature (Schéma II. 18)^[123]. Le traitement du thioéthéré d'énol **99** par une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium en présence de N-méthylmorpholine N-oxyde comme co-oxydant conduit à l' α -hydroxylactol **100** avec un rendement quantitatif.

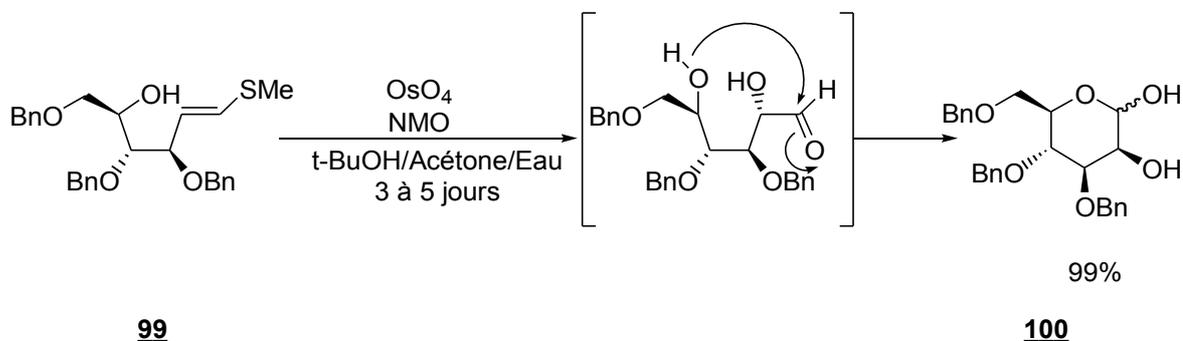


Schéma II. 18

Ce mode opératoire a été appliqué au thioéthéré d'énol **91e**. Malheureusement, seuls les produits d'oxydation du sulfure (sulfoxyde **101** et sulfone **102**) ont été obtenus. Aucune trace d'acylsilane n'a été détectée sur le spectre de RMN du proton du brut réactionnel (Schéma II. 19).

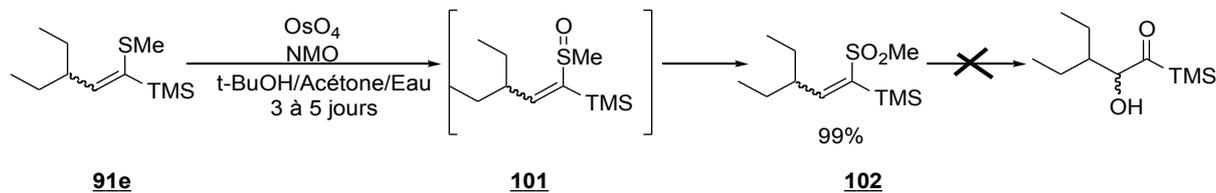


Schéma II. 19

9) Conclusion

Nous avons étudié la synthèse d'acylsilanes *via* les éthers d'énol ou les thioéthers d'énol C-silylés, obtenus par une réaction de Peterson. Une sélectivité intéressante a été observée avec les éthers d'énol, portant un groupement TMS ou un groupement TBDMS mais cette sélectivité diminue de façon significative pour des groupements silylés moins différenciés. Par conséquent, cette stratégie n'est pas adaptée pour la synthèse de bis(acylsilanes) à siliciums internes. De plus, la difficulté d'obtenir des rendements satisfaisants lors de la préparation de tels synthons rend leur utilisation moins intéressante sur le plan préparatif.

Au contraire, cette étude a montré que le bis(triméthylsilyl)méthylthiométhane **82e** était un bon synthon pour la préparation des thioéthers d'énol C-silylés **91a-f**, qui sont convertis en acylsilanes **94a-f** par une hydrolyse acide assez douce (par rapport aux méthodes oxydantes utilisées dans le cas des dithianes). Ce protocole est adapté à la préparation d'acylsilanes même si, pour le rendre plus attractif, les rendements devraient être optimisés (par exemple, en effectuant l'étape d'hydrolyse du thioéther d'énol directement sur le produit brut). Le développement de nouvelles méthodes d'hydrolyse de dérivés soufrés impliquant des iodes hypervalents (IBX, $(CF_3COO)_2IPh...$ ^{[124][125]}) (méthodes «oxydantes du soufre»), pourraient peut-être permettre d'optimiser l'étape d'hydrolyse en terme de rendement et de temps de réaction.

Chapitre 3 : Synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes

Chapitre 3 : SYNTHÈSE D'ALLYL- ET VINYL(ACYL)SILANES

1) Introduction

Notre laboratoire est impliqué depuis plusieurs années dans l'élaboration de nouvelles synthèses de bis(acylsilanes) de type I (siliciums externes) et II (siliciums internes) (voir Schéma I. 20 page 27). En particulier, les bis(acylsilanes) à silicium internes ont été très peu étudiés. Nous nous sommes intéressés à la synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes dans le but de préparer, *via* une réaction de métathèse croisée, des bis(acylsilanes) de type II (Schéma III. 1). Nous souhaitons également synthétiser des acylsilanes bis(insaturés) afin d'obtenir, par métathèse de fermeture de cycle, des acylsilanes cycliques insaturés (voir Chapitre 4).

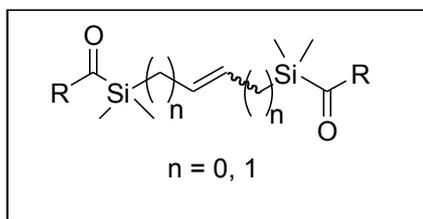


Schéma III. 1

2) Objectifs - Choix des méthodes de synthèse

Nos objectifs étaient de mettre au point des méthodes générales pour la synthèse d'allyl- et vinyl(alcanoyl)silanes d'une part, et d'allyl- et vinyl(benzoyl)silanes d'autre part, en tentant d'éviter les méthodes d'hydrolyse dures nécessaires dans le cas des dithianes. Parmi les nombreuses méthodes décrites dans la littérature, celles proposées par Katritzky nous ont semblé appropriées .

-La première méthode, utilisée pour la synthèse d'acylsilanes aliphatiques^[16], consiste à effectuer en «one-pot» deux étapes de silylation/alkylation sur le phénoxyéthylbenzotriazole **103** puis à hydrolyser l'intermédiaire **5** en milieu acide pour obtenir l'acylsilane correspondant (Schéma III. 2). Cette méthode semblait être adaptée à notre problème puisque les réactifs étaient disponibles commercialement (allylchlorodiméthylsilane et chlorodiméthylvinylsilane) et qu'une simple hydrolyse acide était nécessaire pour conduire à l'acylsilane. Cette stratégie pouvait en outre être étendue à divers halogénures d'alkyle.

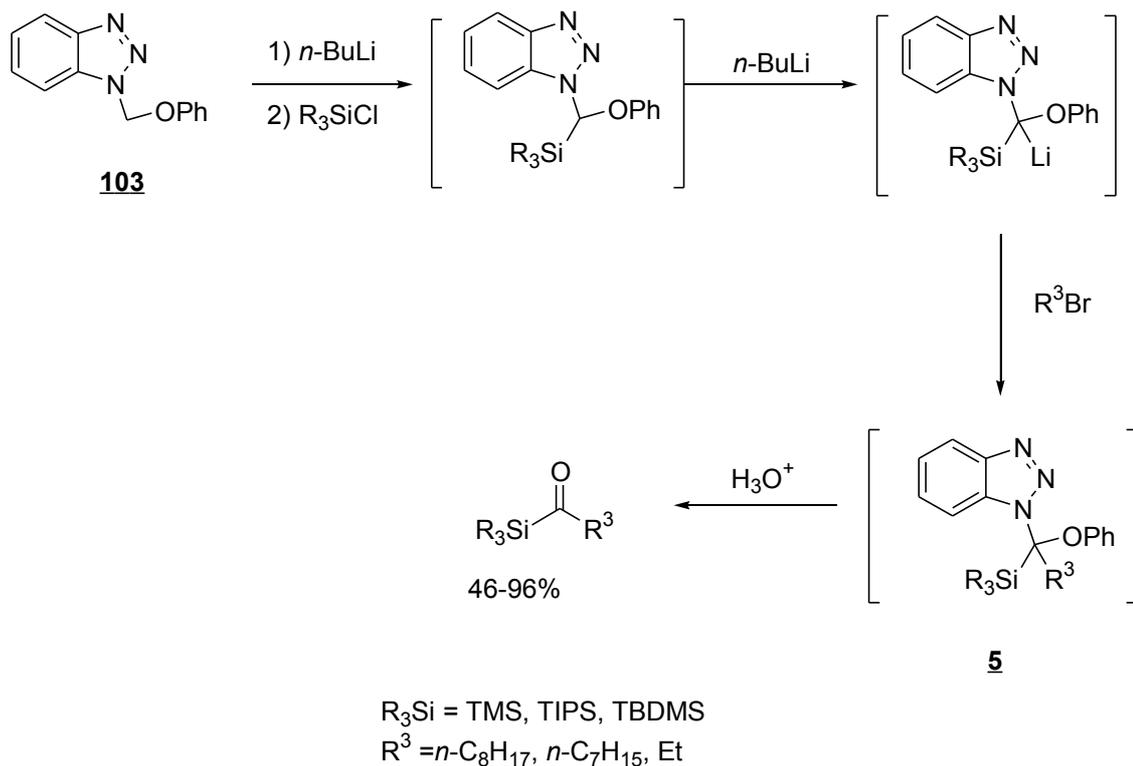


Schéma III. 2

- La deuxième méthode, qui consiste en la silylation de 1 (éthoxy(aryl)méthyl)benzotriazole **104**, conduit aux aroylsilanes après une hydrolyse acide classique (Schéma III. 3)^[126].

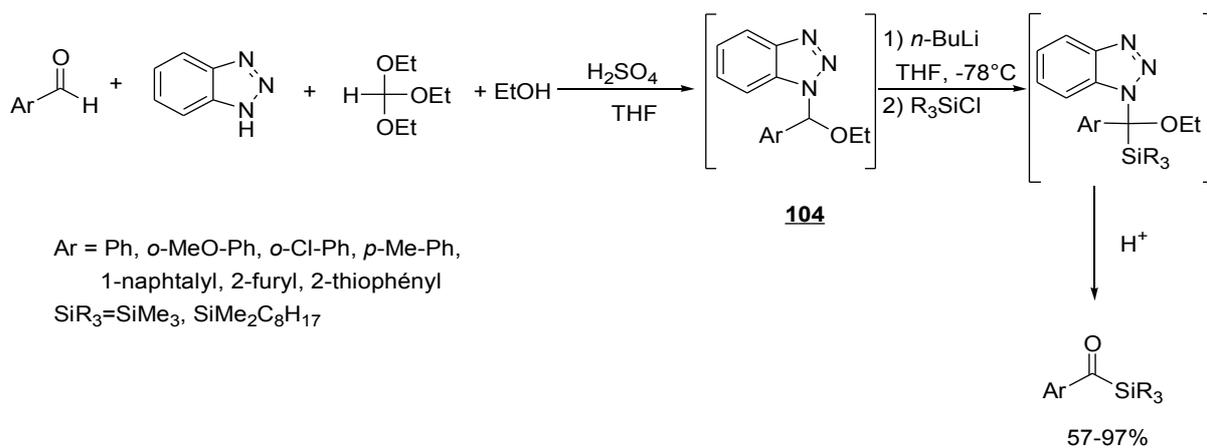
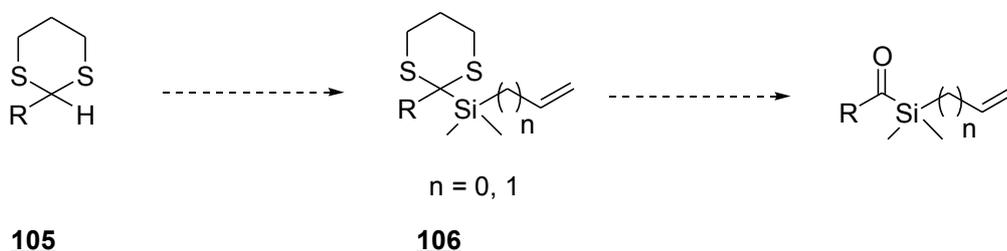


Schéma III. 3

Lors de l'utilisation de ces méthodes, divers problèmes ont été rencontrés, en particulier lors des étapes d'hydrolyse. Pour pallier ces problèmes, l'utilisation de la méthode des dithianes a par la suite été envisagée (Schéma III.4). Elle consisterait en la silylation d'alkyl (ou aryl)-1,3-dithiane **105** puis en la déthiocétalisation du composé **106** (Schéma III. 4).



R = Alk, Ar

Schéma III. 4

3) Rappels bibliographiques

Les allyl(acyl)silanes et vinyl(acyl)silanes sont des composés pratiquement inédits. Une seule publication relate la préparation d'allyl(acyl)silanes **107** ^[127], à partir de 1,3-dithianes, avec des rendements moyens de 33 à 52% (Schéma III. 5).

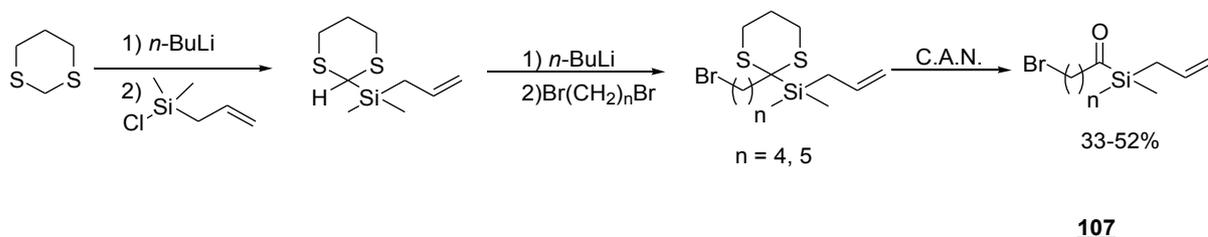


Schéma III. 5

Les vinyl(acyl)silanes ne sont pas plus représentés. Aucune synthèse générale n'a été décrite et les rendements obtenus sont décevants. En particulier, la synthèse d'arylsilanes par silylation réductrice du benzoate de méthyle^[128] conduit à la formation du vinyldiméthyl(benzoyl)silane **108** avec un faible rendement de 11% (Schéma III.6).

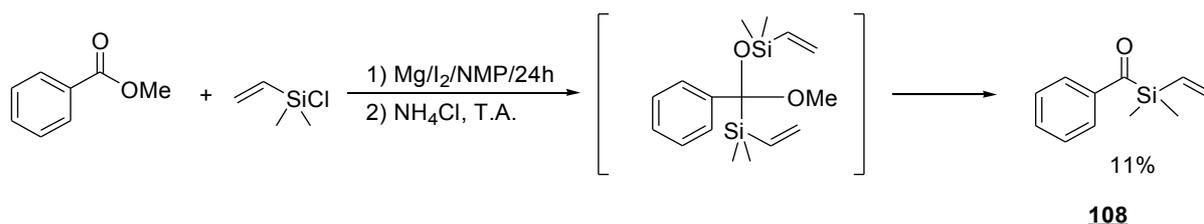


Schéma III. 6

Notre intérêt pour la chimie des acylsilanes fonctionnalisés et des bis(acylsilanes) nous a conduit à adapter des synthèses d'acylsilanes existantes à ces nouveaux acylsilanes afin de pouvoir étudier leur réactivité photochimique et en métathèse.

4) Synthèse d'allyl et vinyl(benzoyl)silanes

a) Tentative de synthèse d'allyl et vinyl(benzoyl)silanes *via* les dérivés du benzotriazole

Nous avons tout d'abord tenté de reproduire la synthèse du benzoyl(triméthyl)silane décrite par Katritzky^[126] (Schéma III.7). L'intermédiaire **109** est obtenu avec un rendement de 70% mais toutes les tentatives de silylation ont échoué.

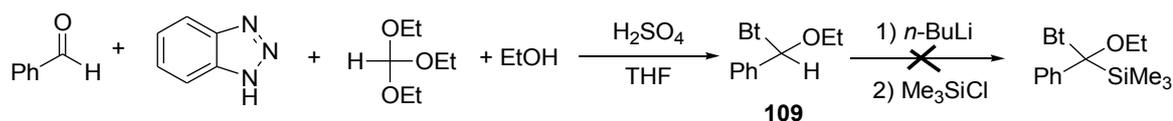


Schéma III. 7

b) Synthèse d'allyl- et vinyl(benzoyl)silanes *via* les dithianes

Si, dans la littérature, de nombreuses synthèses d'acylsilanes aliphatiques sont décrites, il existe cependant assez peu de méthodes applicables à la préparation d'aroylsilanes. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1, la méthode des dithianes^{[14][15]} est une méthode assez générale que ce soit pour la synthèse d'acyl- ou d'(aroyl)silanes. Bien que nous souhaitions au

départ employer une autre stratégie, l'évolution des méthodes de déthiocétalisation (en particulier grâce à l'apparition de nouveaux réactifs compatibles avec de nombreux groupes fonctionnels) nous ont toutefois encouragé à tenter de synthétiser nos aroylsilanes par cette voie.

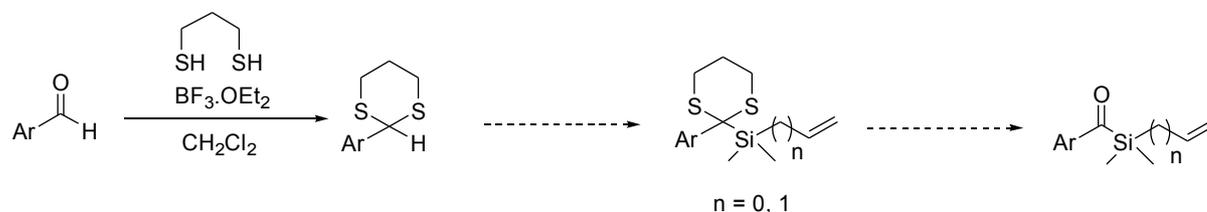


Schéma III. 8

Les conditions de la réaction de silylation du 2-phényl-1,3-dithiane ont été mises au point. Le 2-phényl-1,3-dithiane est déprotonné par du *n*-BuLi dans le THF à -15°C puis le dérivé lithié qui en résulte réagit avec le chlorosilane **110a** ou **110b** pour donner le dithiane silylé **106a** ou **106b**, avec des rendements de 89 et 94%, respectivement.

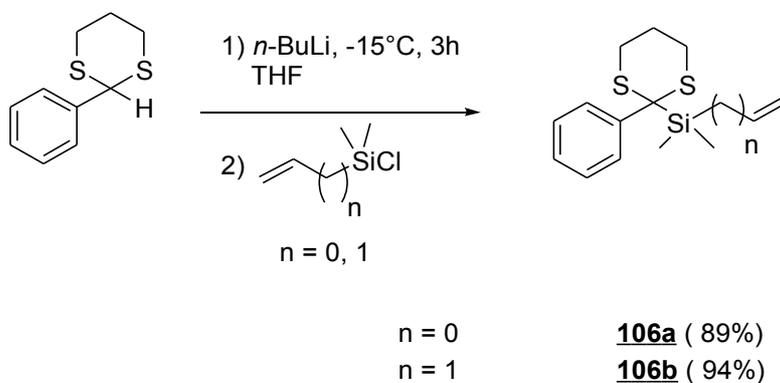


Schéma III. 9

Nous avons ensuite cherché à déterminer les conditions de déthiocétalisation compatibles avec la présence de la double liaison.

i) La réaction de déthiocétalisation

De nombreuses techniques de déthiocétalisation de dithiane et dithiolane ont été rapportées dans la littérature, souvent dans le cadre de déprotections sélectives du dithioacétal par rapport à d'autres groupements protecteurs tels que les acétals. Cependant, aucune méthode vraiment générale n'a été décrite. Parmi les réactifs les plus utilisés, on peut citer les sels de mercure^[129], les iodes hypervalents (IBX^[130], bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène^[131], réactif de Dess-Martin^[132]...), les «Clay-Cop»^[133] et «Clay-Fen»^[133] (sel de cuivre ou de fer sur support), parfois couplés à des activations micro-onde, les N-halosuccinimides^[134], les oxydations anodiques^[135] ou photochimiques^[136]... Cependant d'autres nombreuses techniques ont fait leur apparition ces dernières années (C.A.N.^[127], H₂SO₄/SiO₂-NaNO₃^[137], kaolinite^[138], Oxone/KBr^[139], ZrCr₂O₇^[140], Bi(OTf)₃^[141], FeCl₃-KI^[142], peroxymonosulfate de benzyltriphenylphosphonium^[143], NaNO₂-CH₃COCl^[144], ...). Le nombre croissant de publications concernant la déthiocétalisation montre l'intérêt que suscite encore cette réaction et l'absence de méthode très générale.

Dans le cas des acylsilanes, les premières synthèses nécessitaient l'utilisation de sels de mercure^{[14][15]}, très toxiques. Ces derniers sont parfois encore utilisés, bien que d'autres méthodes aient été élaborés ces dernières années, dont certaines largement travaillées au sein de notre laboratoire^[5] (Chloramine T, I₂/CaCO₃, MeI/CH₃CN). Notre objectif était de déterminer une méthode compatible avec la présence de la double liaison et capable de déprotéger la fonction dithiane aromatique (dont la déthiocétalisation est souvent plus délicate que celle des dérivés aliphatiques).

ii) Essais préliminaires de déthiocétalisation : I₂/CaCO₃, MeI/CH₃CN, «Clay-cop», C.A.N.

Dans un premier temps, nous avons effectué la déthiocétalisation en utilisant des méthodes classiquement employées dans la synthèse d'acylsilanes et bis(acylsilanes) développées dans notre laboratoire. Deux réactifs ont été retenus pour effectuer ces premiers essais : l'iode et l'iodure de méthyle. L'iode est un réactif qui est utilisé pour la déprotection de dithiocétals

dérivés de sucres^[25]. Dans les conditions classiques, la déprotection d'un dithiane simple nécessite 4,5 équivalents d'iode pour 6 équivalents de CaCO₃^[5]. L'iodure de méthyle a été utilisé dans des réactions de déthiocétalisation de dithianes non silylés puis son utilisation a été étendue aux dithianes silylés^[5] et a permis d'obtenir des bis(acylsilanes) avec de bons rendements. Ces deux méthodes ont été appliquées à nos deux dithianes **106a** et **106b**, malheureusement sans succès. En présence d'iode, le dithiane **106a** est lentement, mais proprement, converti en acylsilane. Cependant, 6 équivalents d'iode et un chauffage à 50°C sont nécessaires et la conversion n'est que de 40% après 48 heures de réaction. Avec l'iodure de méthyle, aucune réaction n'a lieu.

Nous nous sommes alors focalisés sur les réactifs utilisés dans la déthiocétalisation de substrats portant une double liaison. Les nitrates de cuivre ou de fer, sur support ou non, sont utilisés sur ce type de substrat. Nous avons donc testés diverses conditions impliquant ces réactifs. Dans les rares cas où nous obtenons un bon taux de conversion, l'acylsilane est obtenu en quantité très minoritaire, accompagné d'une quantité importante de benzaldéhyde. Les conditions décrites par Tsai^[127] pour la déprotection des (allyldiméthyl)silyldithianes et impliquant l'utilisation de C.A.N. ont également été testées, sans résultat. Nous nous sommes alors intéressés aux iodures hypervalents, eux aussi utilisés dans la déprotection de dithianes portant des doubles liaisons^{[130][131][132]}.

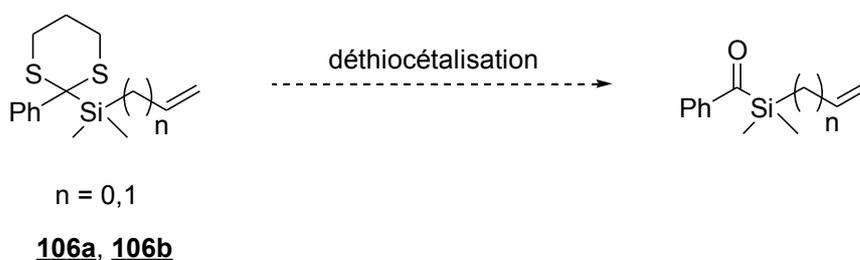


Schéma III. 10

	CH ₃ I/CH ₃ CN, TA	I ₂ /CaCO ₃ : THF/H ₂ O 8/2 , 50°C	« Claycop »	C.A.N.
n = 0	TT = 0%	TT=40% après 48h	Benzaldéhyde obtenu	dégradation
n = 1	TT = 0%	dégradation	Benzaldéhyde obtenu	dégradation

iii) Tentatives de déthiocétalisation par des iodes hypervalents : IBX et bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène

Trois iodes hypervalents impliqués dans des réactions de déthiocétalisation ont été rapportés dans la littérature : l'acide iodoxobenzoïque **111a**, le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène **111b**, et le réactif de Dess-Martin **111c** (Schéma III. 11). Notre choix s'est porté sur l'acide iodoxobenzoïque **111a** et le bis(trifluoro)acétoxyiodobenzène **111b**, plus particulièrement utilisés sur des substrats insaturés en bout de chaîne.

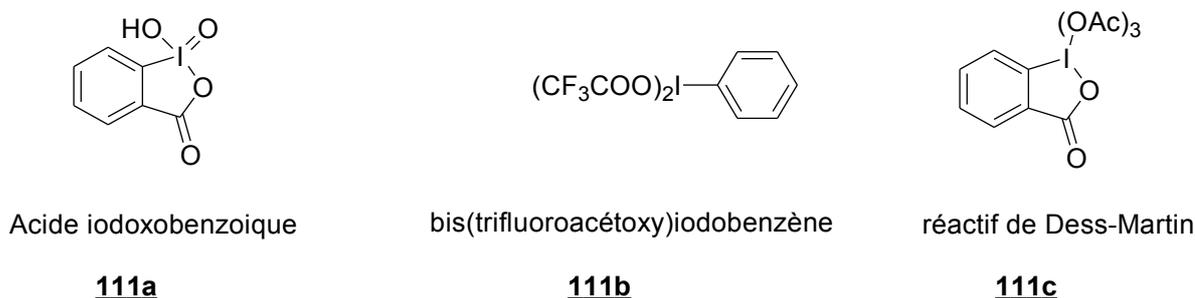


Schéma III. 11

L'acide iodoxobenzoïque, préparé à partir de l'acide *o*-iodo-benzoïque et testé dans différentes conditions, ne donne aucune réaction (conversion = 0%).

Avec le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène, diverses conditions ont été tentées mais dans tous les cas le taux de conversion est faible et la dégradation du substrat est observée en cas d'ajout trop important de réactif. Nous avons alors envisagé de réaliser la synthèse de l'acylsilane *via* l'intermédiaire diméthylacétal **112a** ou **112b**. Le dithiane est mis en solution dans du méthanol distillé en présence de 2 équivalents de bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène et de 4 équivalents d'hydrogénocarbonate de sodium. Après 2 heures, la conversion est totale. L'ajout d'HCl dilué au milieu réactionnel conduit à l'acylsilane en mélange avec du benzaldéhyde, en raison d'une réaction secondaire de protodésilylation. Le protocole a ensuite été optimisé. L'ajout d'acide chlorhydrique uniquement lors de l'extraction a permis de limiter cette réaction parasite et d'obtenir le vinyl(benzoyl)silane **108** et l'allyl(benzoyl)silane **113** avec des rendements acceptables de 60 et 62%, respectivement (Schéma III. 12).

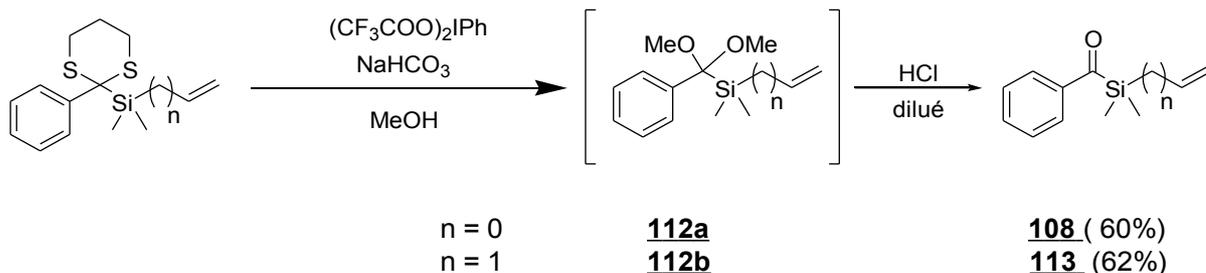


Schéma III.12

5) Synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes aliphatiques **114a** à **114g**

a) Synthèse d'allyl et vinyl(acyl)silanes aliphatiques **114a-114e** via les dérivés du benzotriazole

Nous avons réalisé la synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes aliphatiques par la méthode décrite par Katritzky. Le 1-phénoxyéthyl-1H-benzotriazole **103** a été préparé en deux étapes selon la littérature^[145] (Schéma III. 13).

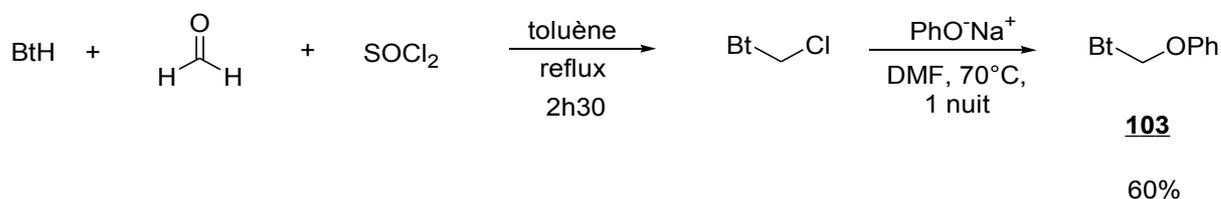


Schéma III. 13

i) Application à la synthèse d' acylsilanes monoinsaturés

(a) Application à la synthèse de l'allyl(acyl)silane **114a**

Nous avons tout d'abord reproduit un exemple décrit par Katritzky puis appliqué la méthodologie à la synthèse de l'allyl(acyl)silane **114a** (Schéma III. 14) qui est obtenu avec un rendement de 68%.

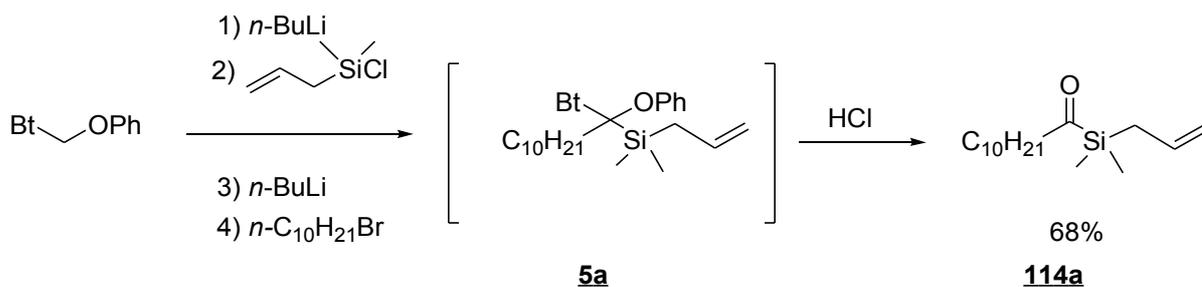


Schéma III. 14

(b) Tentative de synthèse d'un vinyl(acyl)silane

Dans le cas de la synthèse d'un vinyl(acyl)silane, la conversion est totale. Cependant, la réaction ne conduit pas à l'acylsilane **114b** attendu mais à un mélange complexe de produits dont la nature n'a pas été déterminée (Schéma III.15).

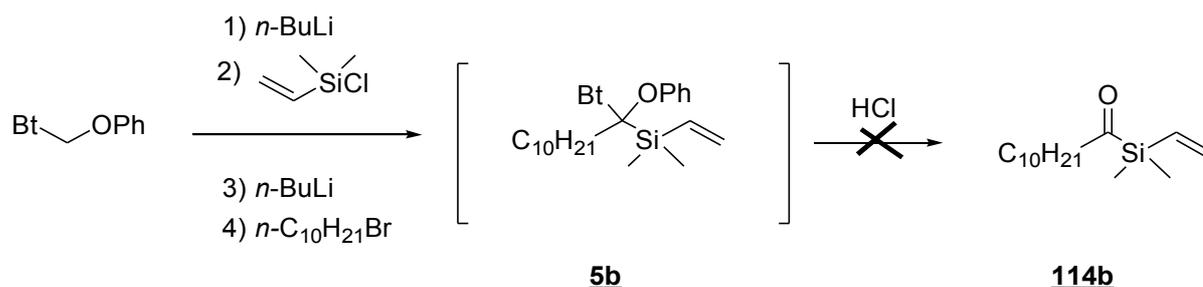


Schéma III. 15

ii) Tentatives de synthèse d'acylsilanes bis(insaturés)

Nous avons appliqué la méthodologie de Katritzky à la préparation d'acylsilane bis(insaturés). Dans ce cas également la conversion est totale mais les acylsilanes ne sont pas obtenus (Schéma III. 16)

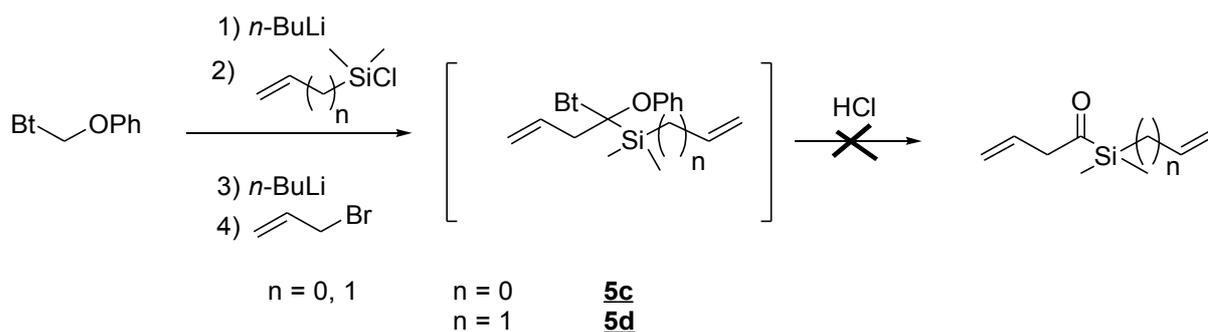


Schéma III. 16

Afin de déterminer si le problème provenait de la séquence silylation-alkylation ou de l'étape d'hydrolyse, nous avons vérifié si les intermédiaires **5b**, **5c** et **5d** se formaient effectivement. L'intermédiaire mono(insaturé) **5b** a été isolé avec un rendement de 60%. Les intermédiaires bis(insaturés) **5c** et **5d** ont été isolés avec des rendements de 65% et 75%, respectivement (Schéma III. 17). Nous avons alors mis au point de nouvelles conditions d'hydrolyse sur ces intermédiaires afin d'obtenir les acylsilanes correspondants.

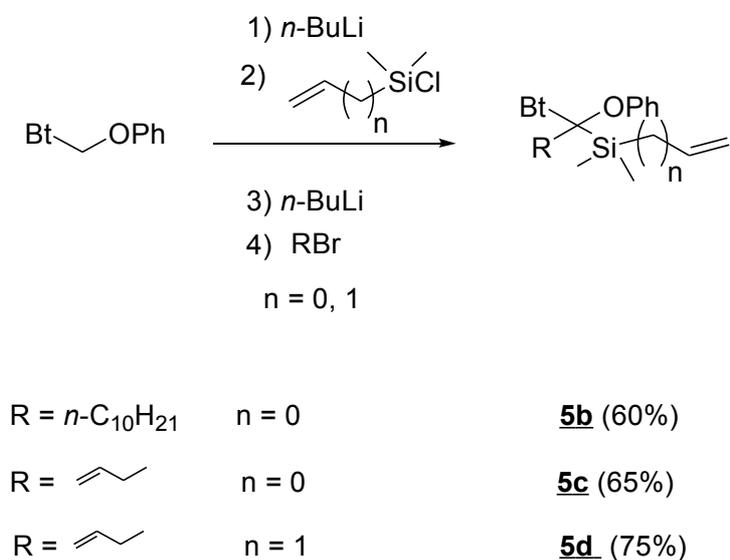


Schéma III. 17

iii) Mise au point de l'hydrolyse de **5b**, **5c**, **5d**

L'hydrolyse des aminals est généralement effectuée en milieu acide (acide trifluoroacétique^[146], acide acétique^[147] ...) ou en présence de résine acide (Dowex^[148], Amberlyst 15^[149]). Le cas particulier des dérivés du benzotriazole a fait l'objet de plusieurs études. Des protocoles en milieu acide^{[16],[126],[150]}, basique^{[151],[152]} ou en présence d'acide de Lewis^[153] ont été décrits. Le substrat **5d** a été choisi comme modèle pour les essais d'hydrolyse (Schéma III. 18).

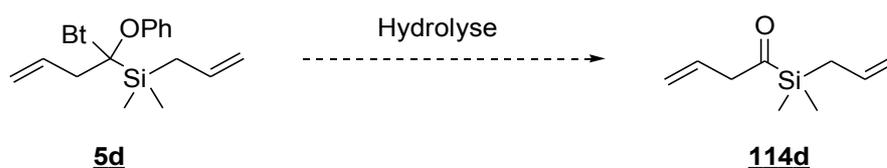


Schéma III. 18

(a) Tentatives de déprotection en milieu acide

L'intermédiaire **5d** s'est révélé totalement inerte ou n'a donné que de la dégradation lors des tentatives de déprotection par des acides divers (HCl, H₂SO₄, H₂C₂O₄-Silice^[150] ou en présence de résines acides (Nafion®, Dowex®).

(b) Tentatives de déprotection en milieu basique

Nous avons également tenté d'hydrolyser les intermédiaires en milieu basique. En présence de méthanolate, le produit désilylé **115** est logiquement obtenu (Schéma III. 19) par addition du méthanolate sur le silicium (Schéma III. 20).

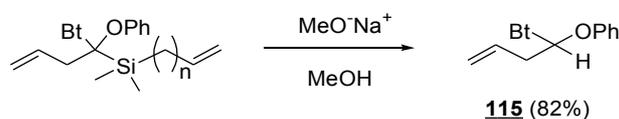


Schéma III. 19

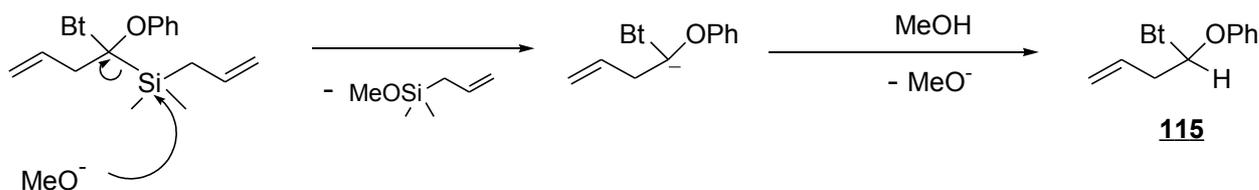


Schéma III. 20

Aucun résultat probant n'a été obtenu avec les autres bases testées (NaH, LiOH).

(c) Tentatives de déprotection en milieu acide de Lewis

Nous avons tout d'abord testé des acides de Lewis «azaphiles» tels que Yb(OTf)₃ et BiBr₃ (décrit dans la littérature pour la déprotection d'aminals cycliques ^[154]), afin de favoriser l'élimination du benzotriazole, sans succès. Nous nous sommes alors tournés vers l'utilisation d'acides de Lewis, mentionnés dans la littérature pour l'hydrolyse de composés dérivés du benzotriazole, tels que BF₃.OEt₂, TiCl₄ ou encore ZnBr₂. Nous avons testé plusieurs conditions utilisant ces acides de Lewis. Aucune conversion n'est observée lors de l'utilisation de ZnBr₂ ou BF₃.OEt₂. Au contraire, avec TiCl₄ dans l'acétonitrile en présence de 4 équivalents d'eau, la conversion est totale et l'éther d'énol **116** et l'hémiaminal **117** sont obtenus avec des rendements de 22% et 19%, respectivement (Schéma III. 21). L'action de l'acide de Lewis sur le benzotriazole devrait conduire à la formation d'un ion oxonium. Cependant cette formation n'est pas favorable dans notre cas et l'éther d'énol **116** est formé *via* une réaction de β-élimination (Schéma III. 22). L'hémiaminal provient probablement de la formation de l'iminium suivi de l'insertion d'une molécule d'eau (Schéma III.23). Ces deux précurseurs de l'acylsilane sont extrêmement stables et toutes les tentatives d'hydrolyse acide sur ces produits ont échoué.

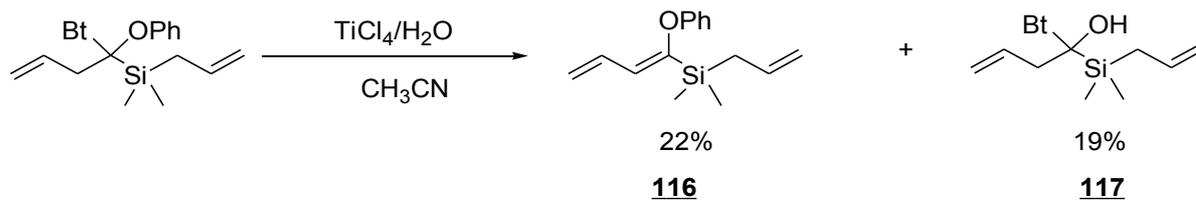


Schéma III. 21

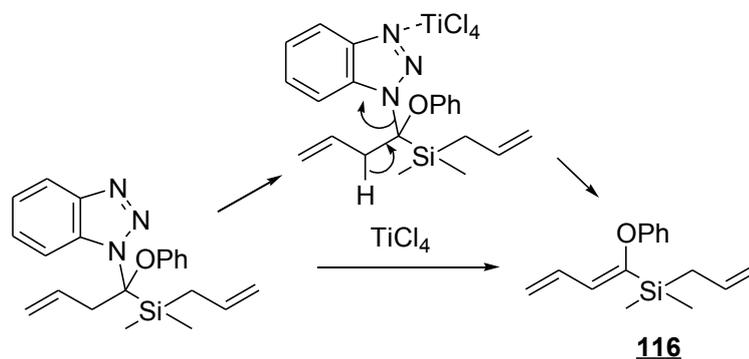


Schéma III. 22

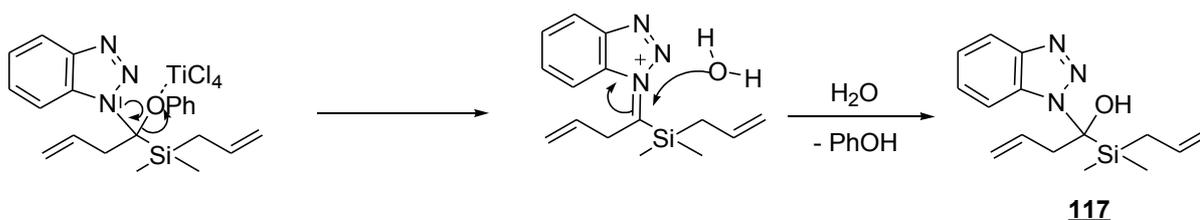


Schéma III. 23

D'autres acides de Lewis impliqués dans des réactions de déprotection d'acétals ont été envisagés. Plusieurs exemples sont présentés dans la littérature tels que $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[155], AlI_3 ^[156], ou $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[157]. C'est sur ce dernier que notre choix s'est porté. Les premiers essais ont été effectués dans les mêmes conditions que celles décrites dans la littérature mais

de nombreux produits non déterminés ont été obtenus. Nous avons alors décidé d'utiliser du FeCl_3 anhydre qui présente parfois une réactivité différente de celle du $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le substrat **5d**, mis en solution dans un mélange CH_2Cl_2 /acétone 4/1, en présence de 0,6 équivalents de FeCl_3 conduit à l'hémiaminal **117** avec un rendement de 45%.

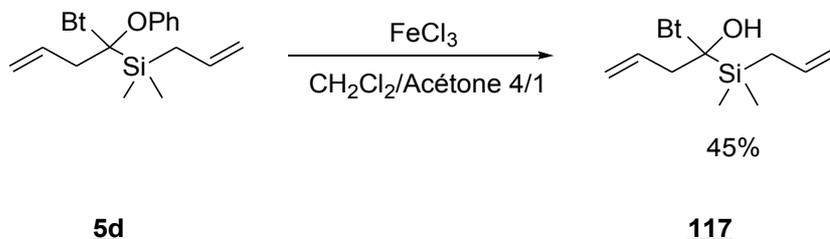


Schéma III. 24

L'obtention récurrente de ce produit **117** nous a conduit à effectuer une recherche bibliographique sur ce type de structure. Des dérivés analogues hydrogénés (H à la place de $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ont effectivement été décrits dans la littérature, formés à partir d'aldéhydes et de benzotriazole^[158].

D'autres conditions de réaction ont été testées avec FeCl_3 anhydre. Le suivi réactionnel par GCMS d'une réaction effectuée dans l'acétone montre que l'hémiaminal se forme parallèlement à l'acélsilane. Cependant, lors de l'injection du brut après extraction plus aucune trace d'acélsilane n'est détectée et seul l'hémiaminal est obtenu après purification. La formation de l'hémiaminal semblant favorisée en présence d'eau, nous avons effectué la réaction sous argon dans l'acétone distillée en présence de 0,6 équivalent de FeCl_3 anhydre. Après conversion totale, le milieu réactionnel est filtré sur silice afin d'éliminer FeCl_3 , le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice. Dans ce cas aucune trace d'hémiaminal n'est détectée. L'acélsilane est obtenu, quoiqu'avec un faible rendement de 25% (Schéma III. 25). Nous supposons que l'iminium formé dans le milieu réactionnel s'hydrolyse sur la silice pour donner l'acélsilane **114d**.

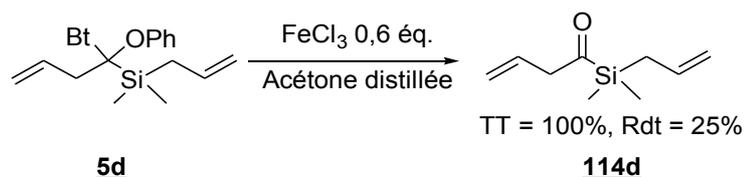


Schéma III. 25

La méthode mise au point avec FeCl_3 a par la suite été appliquée avec succès à la synthèse des allyl- et vinyl(acyl)silanes mono(insaturés) **114a** et **114b**, qui sont obtenus avec de très bons rendements, (Schéma III. 26) puis étendue aux allyl- et vinyl(acyl)silanes bis(insaturés) (Schéma III. 27). Dans le cas des substrats **114c** et **114d**, les rendements sont faibles, ce qui peut être partiellement expliqué par une trop forte volatilité des produits finaux.

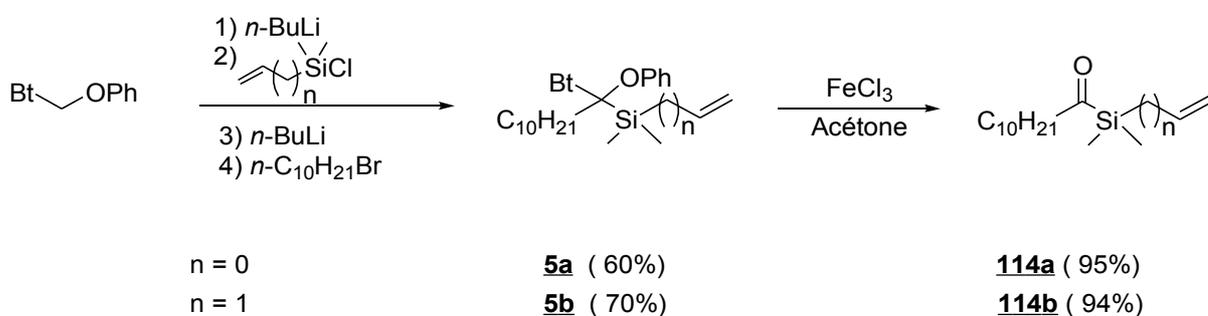


Schéma III. 26

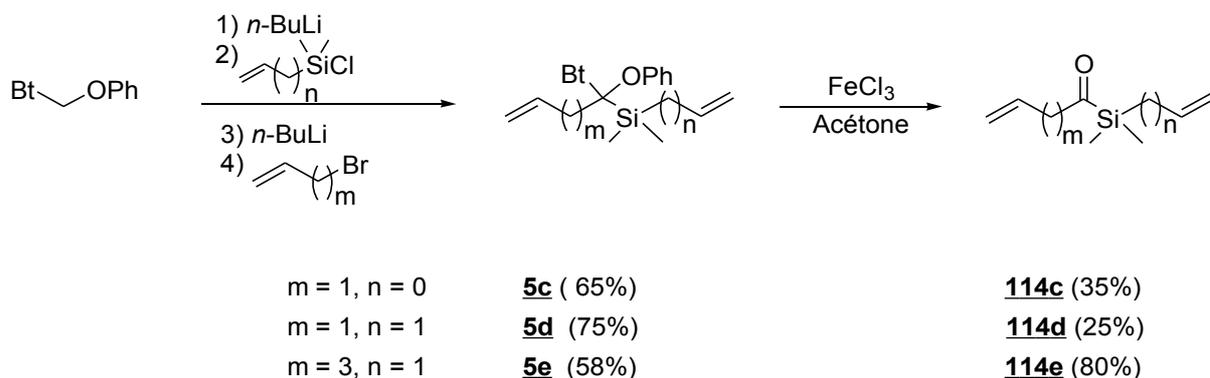


Schéma III. 27

iv) Tentatives d'extension de la méthode à des acylsilanes diversement substitués

Nous avons souhaité étendre la méthodologie à la synthèse d'acylsilanes portant d'autres groupements alkyles. Malheureusement avec du bromure de benzyle, de phénéthyle ou de cyclohexyle, l'alkylation n'a pas lieu. La méthode n'est donc pas générale. Ce problème n'avait pas été soulevé par Katritzky mais les exemples présentés dans sa publication ne concernaient que des acylsilanes portant de longues chaînes aliphatiques primaires. L'absence de réactivité pourrait être liée à l'encombrement stérique dans le cas du bromure de cyclohexyle et à l'acidité des protons benzyliques dans le cas du bromure de benzyle. Cependant, nous n'avons aucune explication à proposer dans le cas du bromure de phénéthyle, qui devrait se comporter comme un bromure aliphatique.

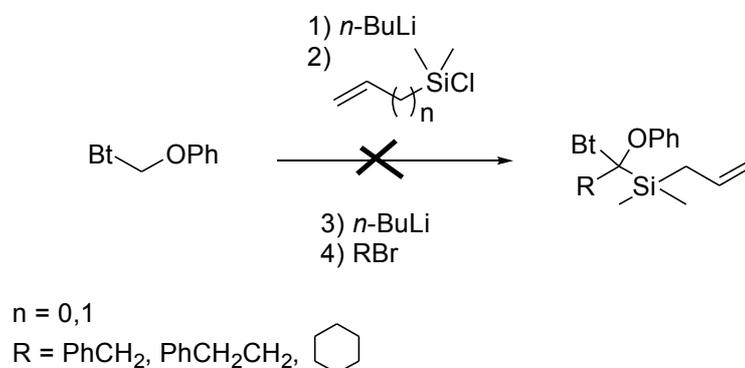


Schéma III. 28

Afin de remédier à ce problème, nous avons envisagé une autre voie de synthèse des intermédiaires **5** selon le schéma réactionnel III.29. Le 1-(1-chloro-alkyl)-*1H*-benzotriazole **118** pourrait être préparé par réaction du benzotriazole avec l'aldéhyde souhaité en présence de SOCl₂ ^[145]. Une réaction de substitution nucléophile conduirait ensuite au 1-(1-phénoxy-alkyl)-*1H*-benzotriazole **119**. Après silylation, l'intermédiaire **5** pourrait être obtenu.

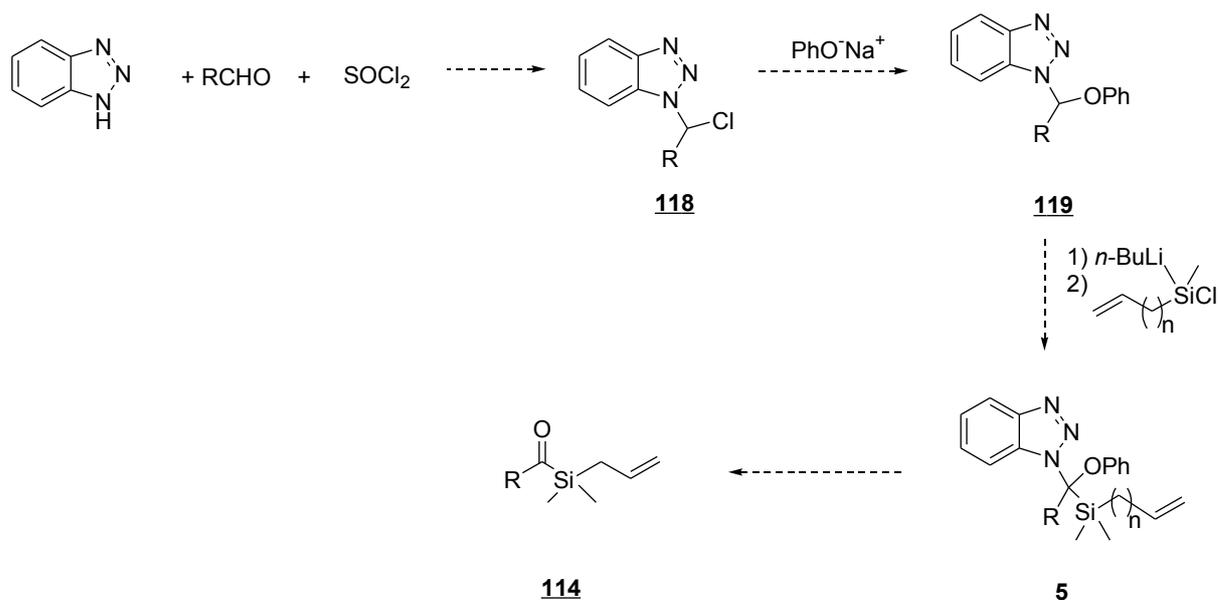


Schéma III. 29

Nous avons appliqué cette méthodologie à la synthèse du substrat **5f** (Schéma III. 30) avec un très faible rendement de 9%, en raison de nombreux sous-produits obtenus lors des deux premières étapes. Après déprotection dans les conditions classiques, l'acylsilane **114f** est obtenu avec un très bon rendement de 90%. En raison du faible rendement global obtenu, cette voie n'a pas été d'avantage explorée, mais l'optimisation de la séquence pourrait la rendre intéressante sur le plan préparatif, en raison du faible coût de la matière première.

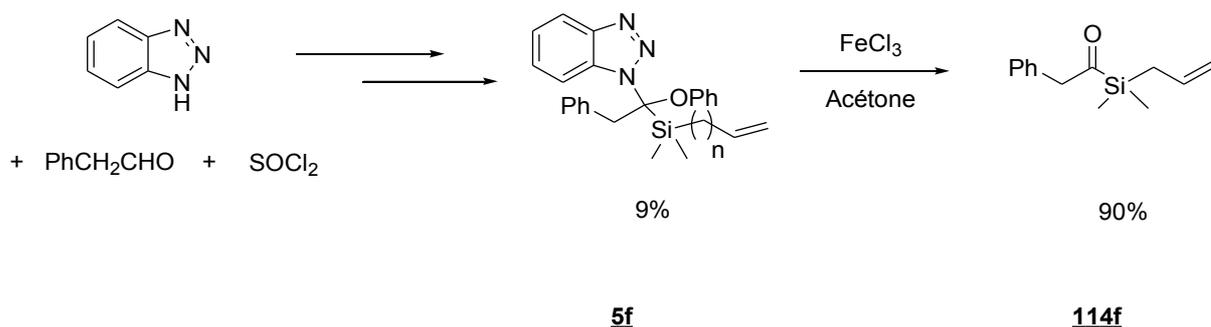


Schéma III. 30

Les divers problèmes rencontrés lors de l'utilisation des dérivés du benzotriazole nous ont

conduit, comme dans le cas des benzoylsilanes, à utiliser la méthode des dithianes pour la synthèse d'acylsilanes aliphatiques.

b) Synthèse d'acylsilanes aliphatiques à partir des dithianes

i) Synthèse d'acylsilanes aliphatiques monoinsaturés

Les acylsilanes aliphatiques portant d'autres groupements que des longues chaînes linéaires ont été synthétisés à partir des dithianes. Les dithianes de départ ne sont pas commerciaux et ont été préparés par thioacétalisation des aldéhydes correspondants, en accord avec la littérature^[159] et les travaux du laboratoire (Schéma III. 31). Les étapes de silylation et de déthiocétalisation sont réalisées en employant les mêmes méthodes que dans le cas des allyl- et vinyl(benzoyl)silanes (voir Schémas III. 9 et III. 12, pages 107 et 111). Les acylsilanes **114f**, **114g** et **114h** sont obtenus avec des rendements de 60 à 88% (Schéma III. 31).

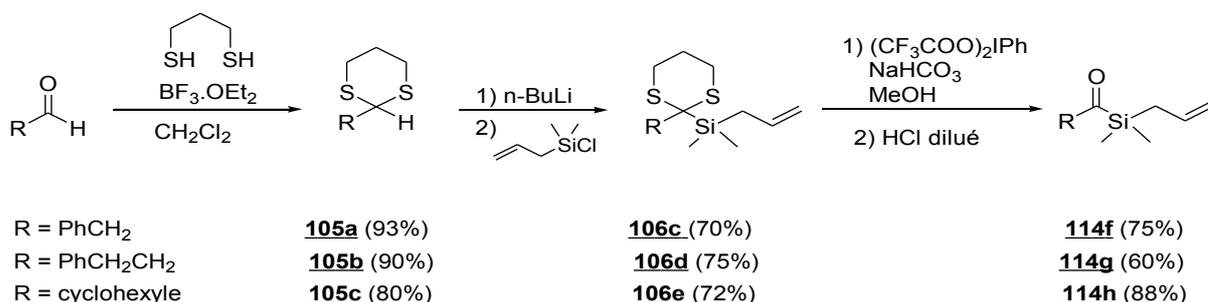


Schéma III. 31

ii) Synthèse d'un acylsilane aliphatique bis(insaturé) par silylation/allylation du 1,3-dithiane

Le dithiane bis(insaturé) **106f** a été synthétisé en deux étapes par silylation/alkylation du 1,3-dithiane afin de voir si l'acylsilane **114d** pouvait être obtenu avec un meilleur rendement qu' à partir des dérivés du benzotriazole (voir Schéma III. 27, page 118) (Schéma III. 32)

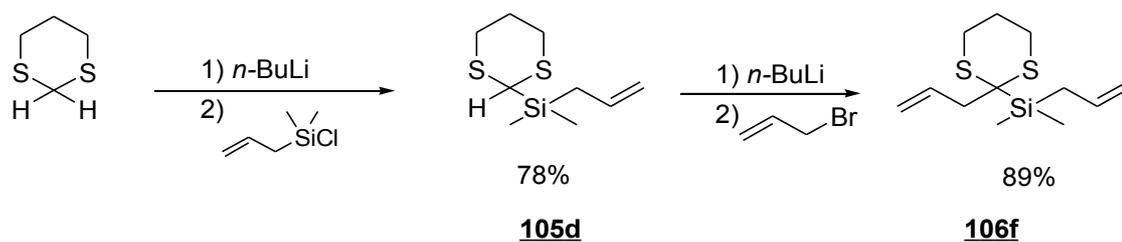


Schéma III. 32

Malheureusement, l'étape de déthiocétalisation ne conduit pas à l'acylsilane souhaité mais à l'énone **120**, issue d'une réaction d'isomérisation, avec un rendement de 30%. Les essais de métathèse cyclisante sur le dithiane **106f** seront présentés dans le chapitre 4.

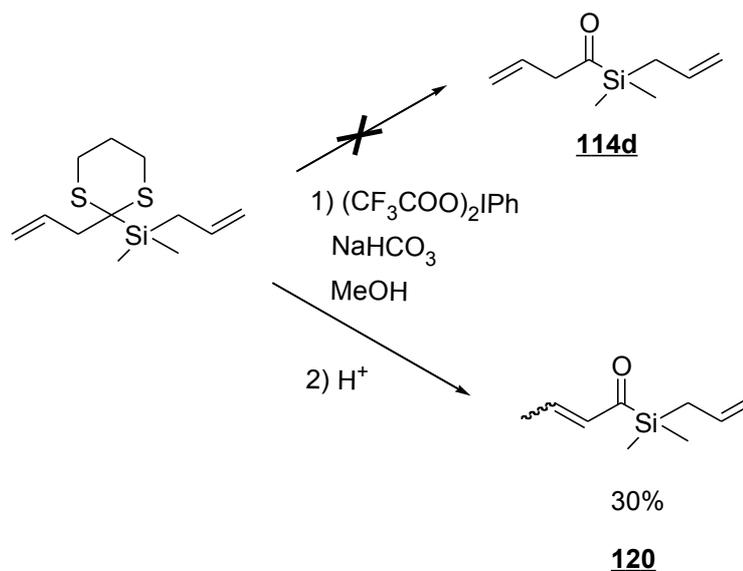


Schéma III. 33

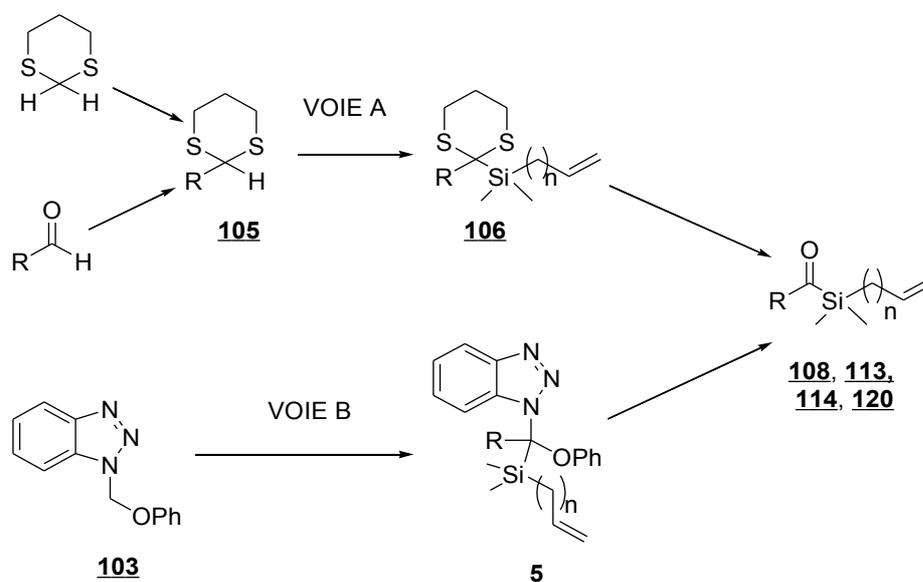
6) Conclusion

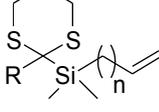
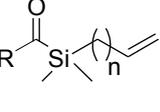
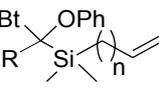
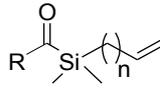
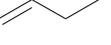
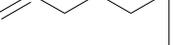
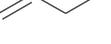
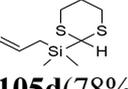
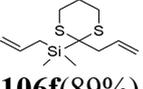
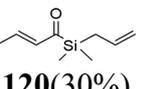
L'allyl(diméthyl)(benzoyl)silane **113** et le diméthyl(vinyl)(benzoyl)silane **108** ont été préparés par silylation/déthiocétalisation du 2-phényl-1,3-dithiane avec des rendements convenables de 60 et 62%. La méthodologie a également été étendue à la synthèse d'allyl(acyl)silanes

aliphatiques **114f**, **114g**, **114h** qui sont obtenus avec des rendements satisfaisants (60-88%).

La méthode des dithianes (Voie A) donne de bons résultats mais implique l'utilisation de précurseurs coûteux.

La méthode de synthèse d'acylsilanes aliphatiques par silylation/alkylation du 1-phénoxyéthyl-1H-benzotriazole **103** (Voie B) présente l'avantage de nécessiter une matière première peu coûteuse. Elle a permis d'obtenir des allyl- et vinylacylsilanes portant une longue chaîne primaire **114a**, **114b** avec des rendements satisfaisants (94 et 95%). Elle n'est malheureusement pas adaptée à la préparation d'acylsilanes portant d'autres groupements (benzyle, cyclohexyle, phénéthyle).



R	n					
Ph	0		106a (89%)	108 (60%)		
Ph	1		106b (94%)	113 (62%)		
	1	105c (80%)	106e (72%)	114h (88%)	-	-
PhCH ₂ CH ₂	1	105b (90%)	106d (75%)	114g (60%)	-	-
PhCH ₂	1	105a (93%)	106c (70%)	114f (75%)	5f (9%)	114f (90%)
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	0				5b (60%)	114b (94%)
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	1				5a (70%)	114a (95%)
	0				5c (65%)	114c (35%)
	1				5e (58%)	114e (80%)
	1	 105d (78%)	 106f (89%)	 120 (30%)	5d (75%)	114d (25%)

Chapitre 4 : Réactivité en métathèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes

Chapitre 4 : REACTIVITE EN METATHESE D'ALLYL- ET VINYL(ACYL)SILANES

1) Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographie (Chapitre 1, partie 3), la métathèse des dérivés silylés, hormis celle des vinylsilanes, a été assez peu étudiée jusqu'à ces dix dernières années. Ces études se sont ensuite particulièrement développées et généralisées avec l'apparition des catalyseurs de Grubbs et Hoveyda-Grubbs.

Notre laboratoire est impliqué depuis plusieurs années dans l'élaboration de nouvelles synthèses de bis(acylsilanes) à silicium internes (type II) (voir Schéma I. 20, page 27). Jusqu'aux années 2000, seuls de rares exemples apparaissaient dans la littérature. Une publication de notre laboratoire relate leur préparation à partir des dithianes^[9] mais aucune étude de leur réactivité n'a été réalisée.

La métathèse croisée (Schéma IV. 2) ou la «self-cross-metathesis» (SCM) (Schéma IV. 3) d'allyl- ou vinyl(acyl)silanes nous semblait être une méthode intéressante pour la préparation de bis(acylsilanes) de type II, portant une insaturation sur le bras espaceur.

2) Objectifs-cibles

Nos objectifs étaient de réaliser la métathèse croisée (Schéma IV. 1) ou la «self-cross-metathesis» (SCM) (Schéma IV. 2) d'allyl- et vinyl(acyl)silanes afin d'obtenir des bis(acylsilanes) de type II.

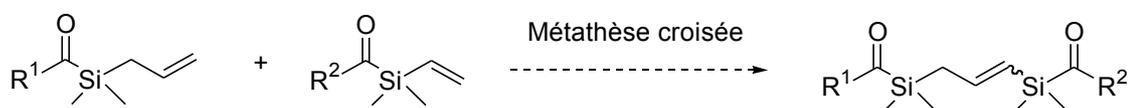


Schéma IV. 1

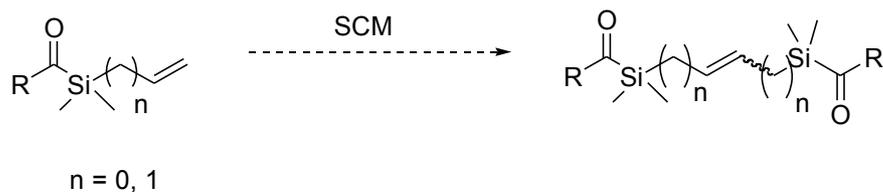


Schéma IV. 2

Disposant d'acylsilanes bis(insaturés), nous nous sommes également intéressés à la synthèse d'acylsilanes cycliques insaturés *via* une métathèse cyclisante (Schéma IV.3). En effet, les composés **121** sont totalement inédits (seuls des acylsilanes cycliques saturés apparaissent dans la littérature^{[27][28]}) et la mise au point d'une méthode de synthèse de ces nouveaux produits est donc pertinente.

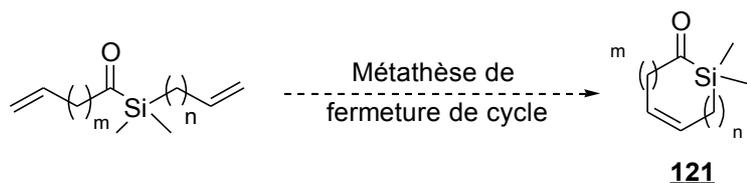
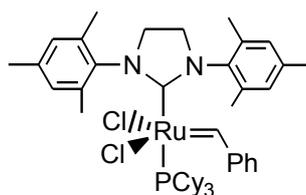


Schéma IV. 3

3) Tentative de synthèse d'acylsilanes cycliques insaturés par métathèse de fermeture de cycle

a) Métathèse de fermeture de cycle appliquée aux acylsilanes bis(insaturés)

Selon les données de la littérature (Voir Chapitre 1, Partie 3), notre choix s'est porté sur le catalyseur de Grubbs de deuxième génération (Grubbs II) car c'est le catalyseur le plus généralement utilisé dans la métathèse de dérivés silylés (Schéma IV.4).



Catalyseur de métathèse de Grubbs
de 2^{ème} génération

Schéma IV. 4

L'acylsilane bis(insaturé) **114d** a été traité à une concentration de 0,03 mol.L⁻¹ afin de favoriser une réaction intramoléculaire (Schéma IV. 5). Différentes conditions de température et de solvant ont été testées (dichlorométhane température ambiante et reflux, THF reflux, toluène 80°C) mais aucun résultat concluant n'a été obtenu (absence de conversion du substrat **114d**). La difficulté à obtenir l'acylsilane bis(insaturé) **114d** nous a conduit à abandonner rapidement cette voie.

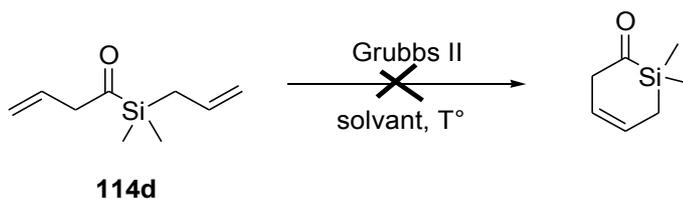


Schéma IV. 5

b) Métathèse de fermeture de cycle appliquée au 2-(diméthylallylsilyl)-2-allyl-1,3-dithiane **106f**

Devant les difficultés rencontrées lors des essais de métathèse sur les acylsilanes (Schéma IV. 5), nous avons envisagé d'inverser la séquence en effectuant la métathèse sur les précurseurs (dithiane **106f** et dérivés du benzotriazole **5c**, **5d**, **5e**) et ensuite la déprotection en acylsilane.

Peu d'exemples de métathèse de dérivés soufrés apparaissent dans la littérature. Toutefois, la métathèse de fermeture de cycle de dithianes bis(insaturés) a été rapportée^[160]. En effet, lorsque le 2-allyl-2-(but-3-ényl)-1,3-dithiane **122** est placé dans les conditions de métathèse dans le toluène à 80°C en présence de 5% de catalyseur de Grubbs II, le dithiane cyclique

insaturé **123** est obtenu avec un rendement satisfaisant de 63% (Schéma IV.6).

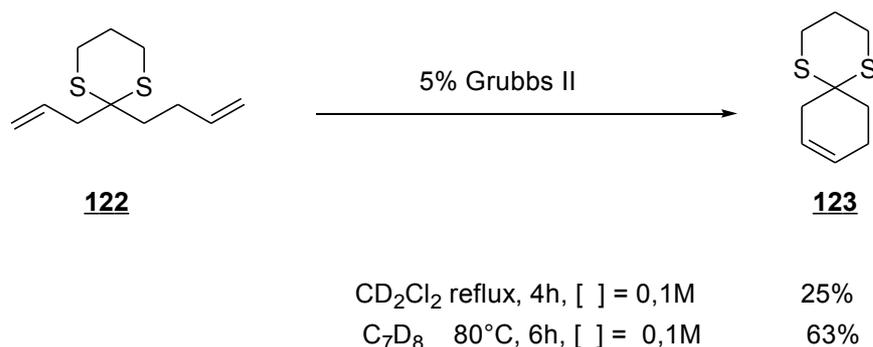


Schéma IV. 6

Ce résultat nous a encouragé à tenter la cyclisation du dithiane bis(insaturé) **106f**. Le substrat **106f** a donc été placé dans les mêmes conditions que celles décrites dans la littérature mais dans notre cas 10% du catalyseur de Grubbs II ont été nécessaires pour obtenir une conversion totale (Schéma IV.7). Cependant le produit cyclisé n'a pas été obtenu. Les analyses RMN 1D et 2D semblent indiquer que le produit **124** a été formé. En effet, les RMN ^1H et ^{13}C révèlent que les deux systèmes allyliques de départ sont conservés (en ^{13}C : 1er système : 113,9 ($\text{CH}_2=$) et 134,4 ($\text{CH}=\$); 2ème système : 116,8 ($\text{CH}_2=$) et 136,5 ($\text{CH}=\$)) et que deux nouveaux CH éthyléniques (126,0 et 126,5) sont apparus. De plus, l'intégration des signaux de ces deux CH en RMN ^1H correspond à deux protons. Cependant, nous n'avons pas pu obtenir le spectre de masse haute résolution de ce composé (méthode «électrospray» incompatible avec les substrats peu polaires). Les analyses élémentaires n'ont pas non plus été concluantes, peut-être en raison d'une présence résiduelle de catalyseur. Par conséquent, notre hypothèse n'a pu être confirmée. De plus, cette réaction s'est avérée difficilement reproductible.

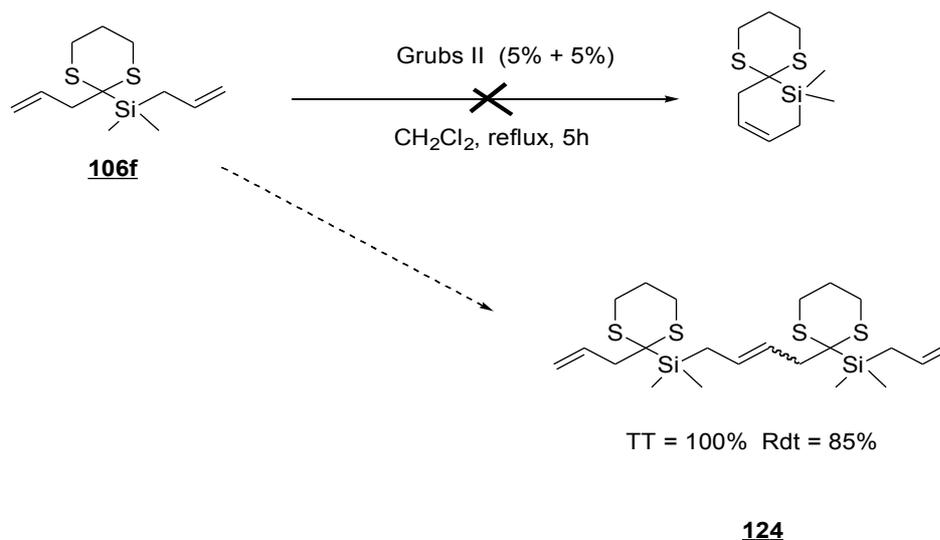


Schéma IV. 7

Afin de favoriser une réaction intramoléculaire, nous avons effectué d'autres tests en diminuant la concentration jusque $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans tous les cas, aucune conversion n'a été observée.

c) Métathèse de fermeture de cycle appliquée aux intermédiaires dérivés du benzotriazole **5c**, **5d**, **5e**

Devant ces résultats décevants, nous avons décidé d'effectuer la métathèse de fermeture de cycle sur les intermédiaires **5d**, **5c**, et **5e** (Voir chapitre 3, page 118). Lorsque le dérivé **5d** est placé dans les conditions de métathèse dans le dichlorométhane à reflux en présence de 5% catalyseur de Grubbs II, la conversion est totale après 5 heures de réaction et le produit cyclisé **125b** est obtenu avec un bon rendement de 82%. Dans le cas du dérivé **5c**, 7 x 2 % de catalyseur de Grubbs II, un chauffage à 80°C dans le toluène et 24 heures de réaction sont nécessaires pour obtenir une conversion totale. Le produit cyclisé **125a** est obtenu avec un bon rendement de 80%. Cependant, aucune condition n'a permis de convertir le substrat **5e** (Schéma IV.8, tableau IV.1), probablement car la formation du cycle à 8 chaînons **125c** est moins favorable que celle des cycles à 5 (**125a**) et 6 (**125b**) chaînons.

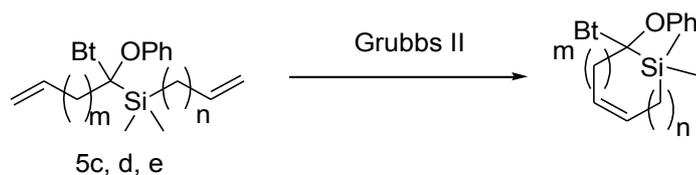


Schéma IV. 8

m	n	Conditions	Produit (%)
1	0	Toluène 80°C, 7 x 2% de Grubbs, 24 heures	125a (80)
1	1	CH ₂ Cl ₂ reflux, 5% Grubbs II, 5 heures	125b (82)
3	1	CH ₂ Cl ₂ TA, reflux ou toluène 80°C, 5-15% Grubbs II	125c (0)

Tableau IV.1

Comme dans le cas des dérivés bis(insaturés) acycliques **5c**, **5d** et **5e** (voir chapitre 3, pages 114 à 118), nous avons cherché à déterminer les conditions de déprotection qui conduiraient aux acylsilanes cycliques insaturés **121a** et **121b** (Schéma IV.9). Le substrat **125b** (n=1) a été choisi comme composé modèle pour les essais de déprotection.

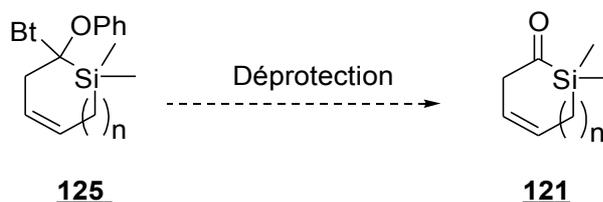


Schéma IV. 9

Différentes conditions en milieu acide, basique ou en présence d'acides de Lewis (voir chapitre 3, page 116) ont été testées, sans succès. Une réactivité intéressante a cependant été observée lors de l'utilisation de Yb(OTf)₃ dans le toluène à reflux. Dans ce cas, de nombreux produits sont obtenus. Parmi eux, seule l'énamine **126**, isolée avec un rendement de 36%, a pu être caractérisée (Schéma IV. 10). Il s'agit probablement d'une réaction de β-élimination.

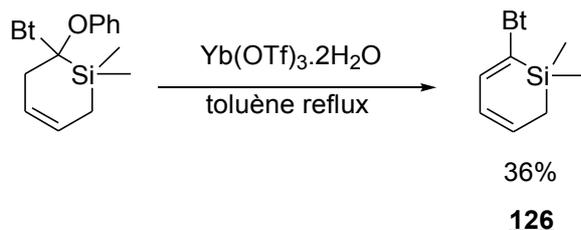


Schéma IV. 10

Les conditions optimales pour les dérivés acycliques **5a-5f** (voir Schéma III. 25 p 118) ont également été testées sur le dérivé cyclique **125b**. Dans ce cas, la réaction semble évoluer proprement vers la formation du produit souhaité et la conversion est totale après une heure (suivi CCM) mais l'acylsilane cyclique insaturé **121b** n'a jamais pu être isolé (Schéma IV.11). D'autres conditions de traitement de la réaction devront donc être mises au point.

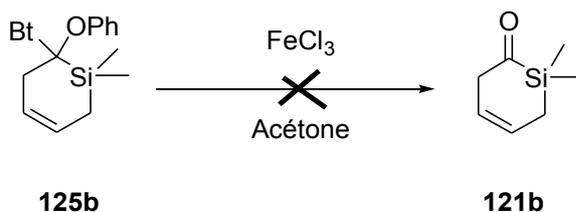


Schéma IV. 11

Nous avons alors hydrogéné la double liaison afin de déterminer si l'acylsilane cyclique saturé **128** pouvait être obtenu dans des conditions classiques de déprotection. Malheureusement, le composé **128** n'a pas été obtenu (Schéma IV.12). La présence de la double liaison dans le substrat **121b** n'est donc pas liée au problème d'obtention du produit.

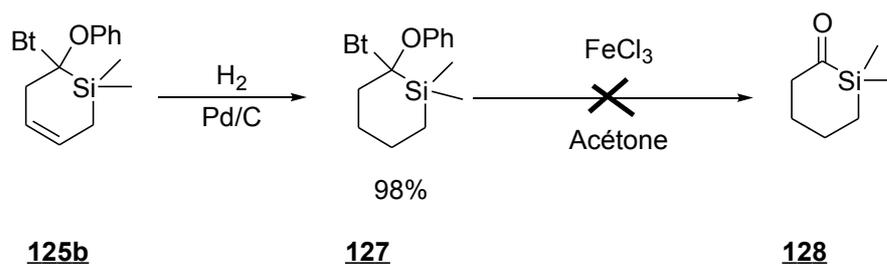


Schéma IV. 12

D'autres conditions de traitement ou d'autres conditions de déprotection devront donc être mises au point.

4) Synthèse de bis(acylsilanes) par métathèse croisée

a) Métathèse croisée appliquée aux acylsilanes

D'après les données de la littérature, nous avons envisagé l'utilisation de trois catalyseurs : les catalyseurs de Grubbs de 1^{ère} et 2^{nde} générations (Grubbs I et II) et le catalyseur de Hoveyda-Grubbs de 2^{nde} génération (Hoveyda-Grubbs II), ce dernier étant plus particulièrement impliqué dans la métathèse croisée d'allylsilanes (Schéma IV. 13)^[161].

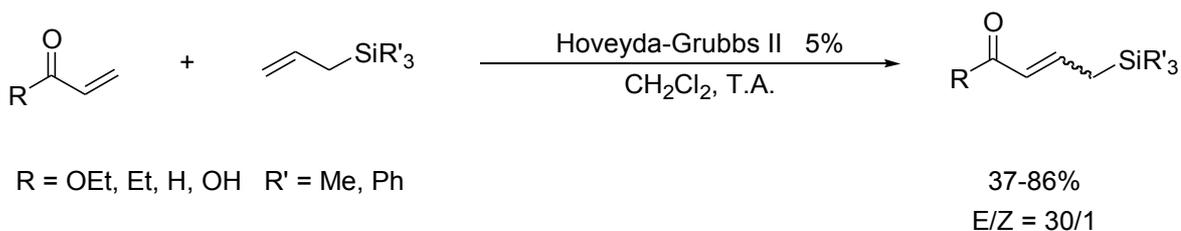
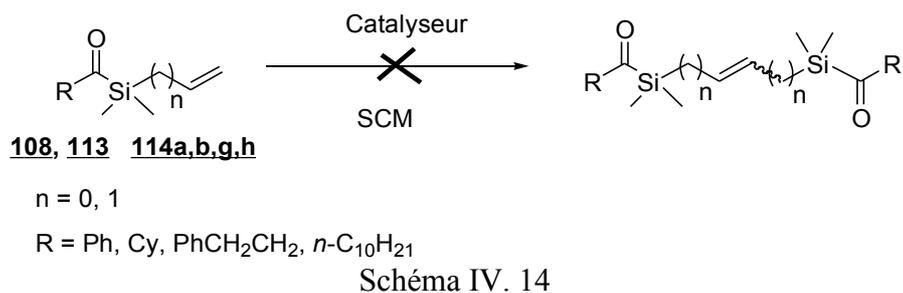


Schéma IV. 13

i) Tentatives de « self-cross-metathesis » (SCM)

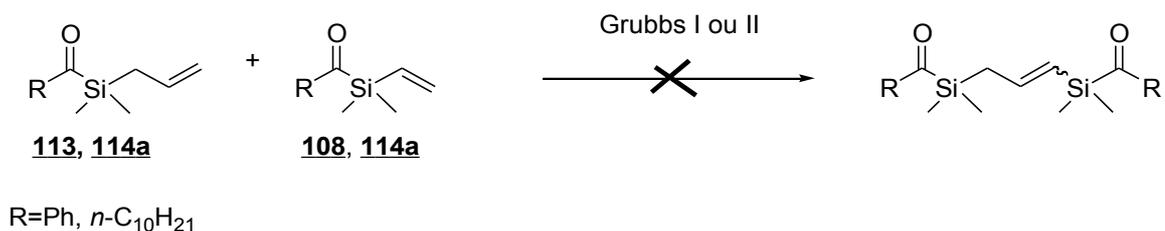
Différentes conditions de SCM de vinyl(acyl)silanes (n = 0) et d'allyl(acyl)silanes (n = 1) ont été testées. Avec le catalyseur de Grubbs I et le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs II, aucune conversion n'est observée quelles que soient les conditions (n, solvant (CH₂Cl₂, THF, toluène), température (40-80°C) et temps de réaction (5-24 heures)). Avec le catalyseur de

Grubbs II dans le toluène à 80°C, et pour n=1, la conversion est lente (20% après 24h) mais le bis(acylsilane) formé se dégrade au fur et à mesure de sa formation. En effet, un suivi CCM montre la formation des deux isomères du bis(acylsilane) (Rf = 0,30 et 0,25, EP/AcOET 98/2) après quelques heures de réaction mais ces produits se dégradent très rapidement. Après purification par chromatographie, seul l'acylsilane de départ est récupéré.



ii) Tentatives de métathèse croisée

Lorsque l'allyl(acyl)silane **113**, **114b** et le vinyl(acyl)silane **108**, **114a** sont mis en réaction en présence de catalyseur de Grubbs I ou II, aucune conversion n'est observée quelques soient les conditions utilisées (CH₂Cl₂ reflux, THF reflux, toluène 80°C, 5-15% de catalyseur) (Schéma IV. 15).



b) Métathèse croisée appliquée aux dithianes

Nous avons alors tenté la SCM (Schéma IV.16) et la métathèse croisée (Schéma IV.17)

directement sur les dithianes **106a-106e**, en présence de 10% de catalyseur de Grubbs II. Dans ces cas également, quelles que soient les conditions testées (CH₂Cl₂ reflux, THF reflux, toluène 80°C), aucune conversion n'est observée.

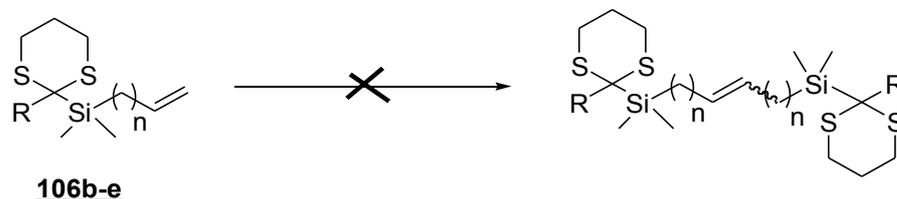


Schéma IV. 16

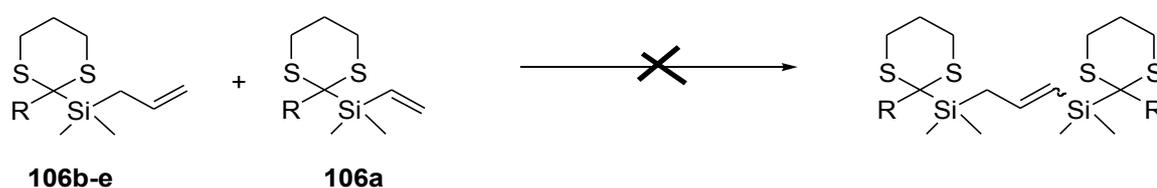


Schéma IV. 17

D'après le résultat de métathèse obtenu avec le dithiane **106f** (voir Schéma IV. 7), nous avons placé 1 équivalent d'un alkyl-allyldiméthylsilyl-1,3-dithiane en présence d'un équivalent d'allyl(triméthylsilyl)-1,3-dithiane **129** dans les mêmes conditions (voir Schéma IV. 18). L'allyl(triméthylsilyl)-1,3-dithiane **129** ^[162] a été préparé par allylation du triméthylsilyl-1,3-dithiane et obtenu avec un excellent rendement de 95%. Malheureusement, le bis(dithiane) **130** n'a pas été obtenu (conversion = 0%) (Schéma IV. 18).

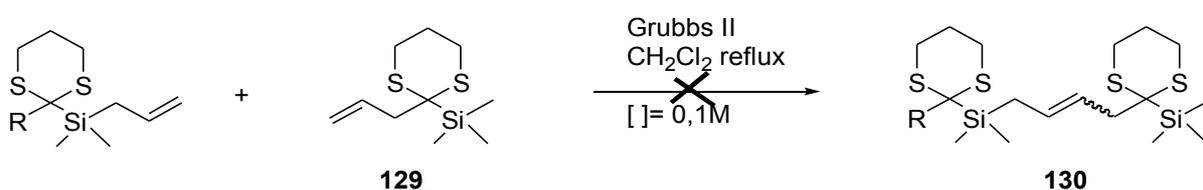


Schéma IV. 18

Quelques essais ont également été effectués à partir du diméthyl acétal **112b** (CH₂Cl₂ reflux, toluène 80°C, 10% Grubbs) sans résultat (Schéma IV.19).

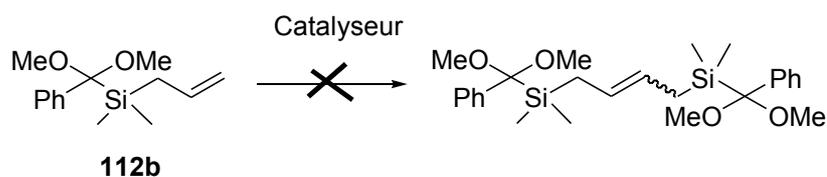


Schéma IV. 19

c) Métathèse croisée appliquée aux intermédiaires dérivés du benzotriazole

Comme dans le cas des dérivés bis(insaturés), nous avons ensuite tenté la réaction de métathèse sur les intermédiaires dérivés du benzotriazole. Dans le cas du substrat **5b**, aucune conversion n'est observée en présence de catalyseur de Grubbs II dans le dichlorométhane à reflux (Schéma IV.20).

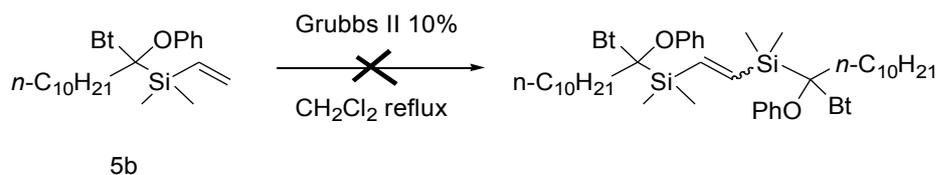


Schéma IV. 20

Cependant, lorsque l'allylsilane **5a** est mis en présence de 10% de Grubbs II dans le dichlorométhane à reflux, la conversion est totale après 5 heures et le produit de métathèse **131** est obtenu avec un rendement de 52%. La déprotection en présence de trichlorure de fer dans l'acétone conduit au bis(acylsilane) **132** sous forme d'un mélange (60/40) de stéréoisomères avec un excellent rendement de 95% (Schéma IV. 21). A notre connaissance, c'est la première fois qu'une réactivité d'allylsilane en SCM est observée. Le composé **132** est en outre le premier exemple de bis(acylsilane) à siliciums internes portant un bras espaceur insaturé.

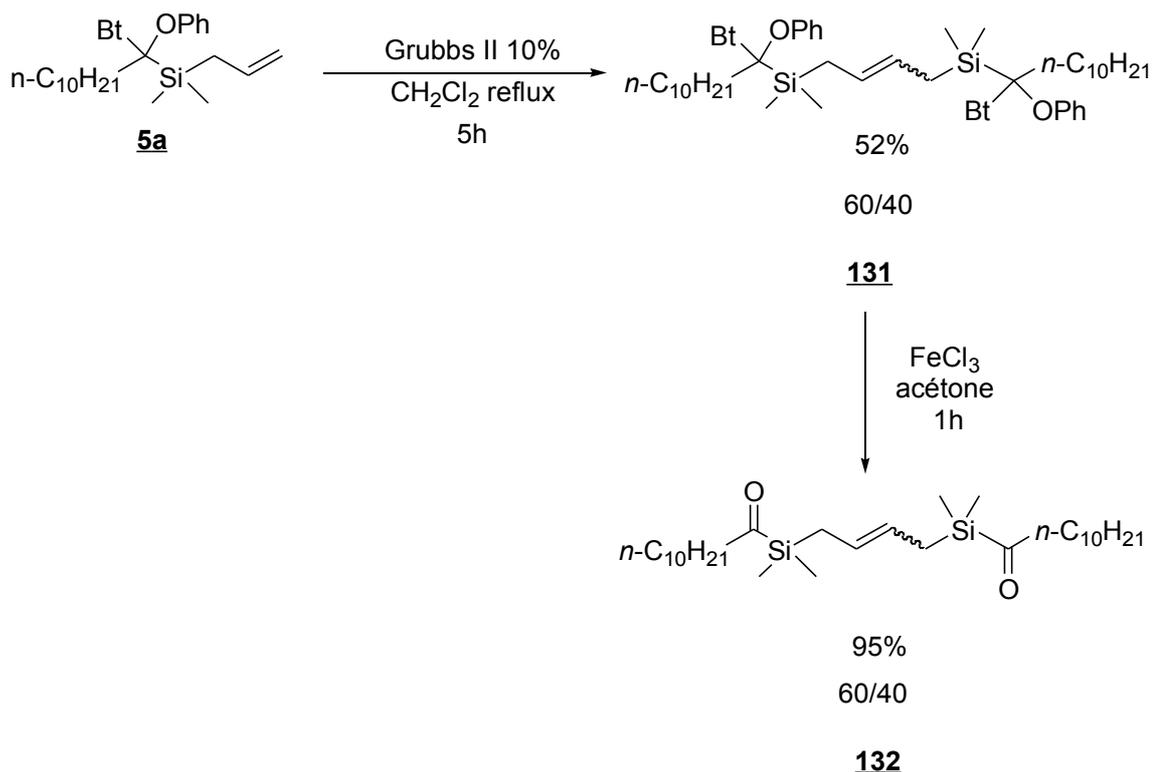


Schéma IV. 21

En comparant les résultats des Schémas IV. 19 et IV. 20, nous voyons que les allylsilanes et les vinylsilanes présentent une réactivité différente. L'encombrement stérique a peut-être également une influence sur le manque de réactivité du vinylsilane **5b**.

5) Conclusion et perspectives

La métathèse de fermeture de cycle appliquée aux dérivés du benzotriazole a permis d'obtenir des intermédiaires cycliques avec de très bons rendements (Schéma IV.8). Cependant l'étape de déprotection doit encore être mise au point afin d'obtenir les acylsilanes cycliques insaturés **121a** et **121b**.

La métathèse croisée d'allyl- ou vinyl(acyl)silanes s'est avérée plus difficile. La littérature^[75] indique que les vinylsilanes du type $\text{RMe}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Cl}$, alkyl, aryl, OSiMe_3 , alkoxy) ne montrent aucune activité en métathèse, quelque soit le catalyseur utilisé. Nos vinyl(acyl)silanes sont de ce type et leur manque de réactivité n'est donc pas vraiment surprenant. En ce qui concerne les allyl(acyl)silanes, aucune étude générale n'apparaît dans

la littérature mais le résultat obtenu sur l'intermédiaire du benzotriazole **5a** (conduisant à l'acylsilane **132**) est encourageant. La métathèse d'allylsilane semble cependant fortement influencée par les substituants portés par le silicium puisque aucun résultat n'a été obtenu à partir des acylsilanes ou des dithianes.

Une autre voie de synthèse pourrait être envisagée *via* la formation d'un dichlorodisilane par «Self-Cross-Metathesis» d'allyl(diméthyl)chlorosilane (Schéma IV. 22) puis par substitution nucléophile de ce dichlorodisilane par un 2-lithio-2-alkyl-1,3-dithiane et déthiocétalisation du bis(dithiane) obtenu (Schéma IV. 23).

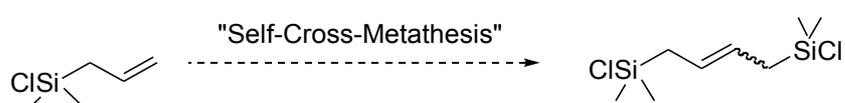


Schéma IV.22

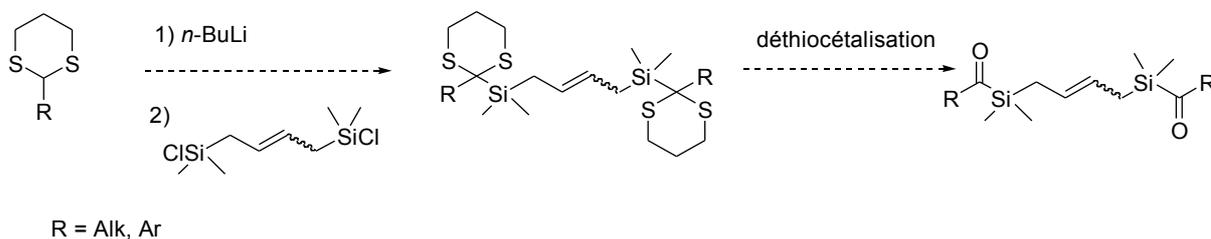


Schéma IV.23

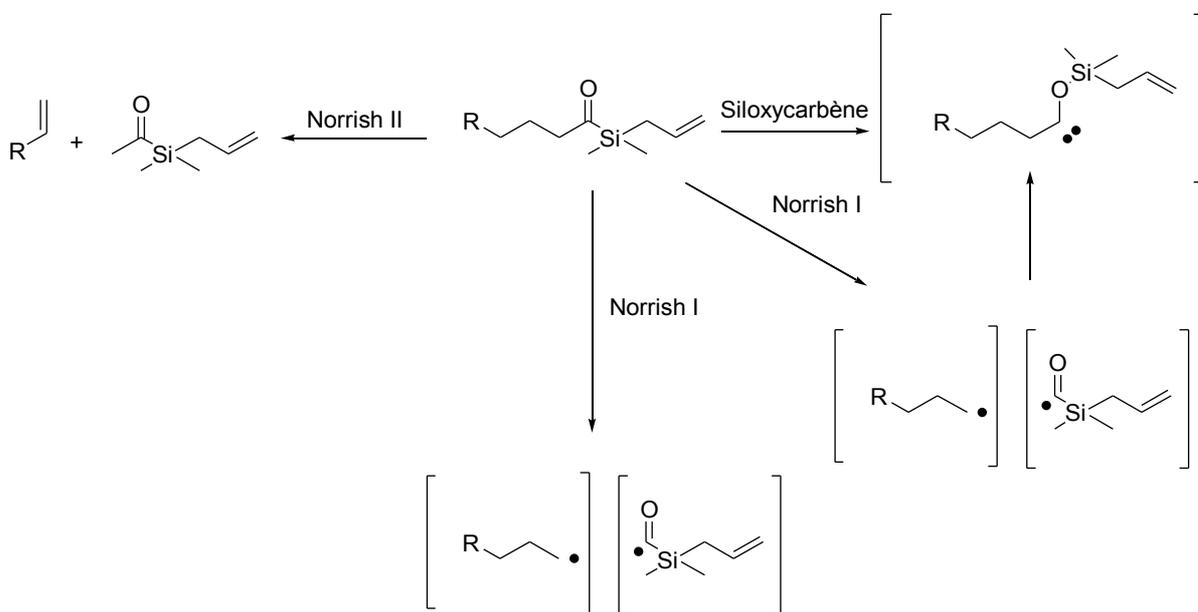
Chapitre 5 : Réactivité photochimique d'allyl(acyl)silanes

Chapitre 5 : REACTIVITE PHOTOCHEMIQUE D'ALLYL(ACYL)SILANES

1) Introduction et hypothèse de travail

Comme cela a été décrit dans la partie bibliographique, les acylsilanes peuvent adopter des comportements variés lorsqu'ils sont placés sous activation photochimique, leur réactivité étant fonction du solvant et de la structure des substrats. Cependant, dans certains cas, la réactivité de composés carbonylés classiques prend le pas sur les processus photochimiques spécifiques des acylsilanes. C'est ce que l'on observe, par exemple, lors de l'irradiation d'époxyacylsilanes^[89] (où la réactivité observée est indépendante de la présence de l'atome de silicium (voir partie bibliographique page 80)).

Nous avons souhaité étudier le comportement photochimique des allyl(acyl)silanes que nous avons synthétisés. Au regard des données de la littérature, ce type de substrats n'ayant jamais été considéré jusque là, les 3 réactivités peuvent être observées : Norrish type I, Norrish type II, formation de siloxycarbène (Schéma V. 1).



La formation de siloxycarbène étant une des caractéristiques principales de la réactivité des

acylsilanes, nous pouvons supposer un piégeage intramoléculaire qui mènerait à un dérivé cyclopropanique **133**. La formation d'une telle espèce pourrait permettre la synthèse diastéréosélective d'alcools cyclopropaniques par addition de fluorure mais aussi la synthèse diastéréosélective de divers 1,3-diols cyclopropaniques par réaction de type Tamao (Schéma V. 2) ^{[163][164]}

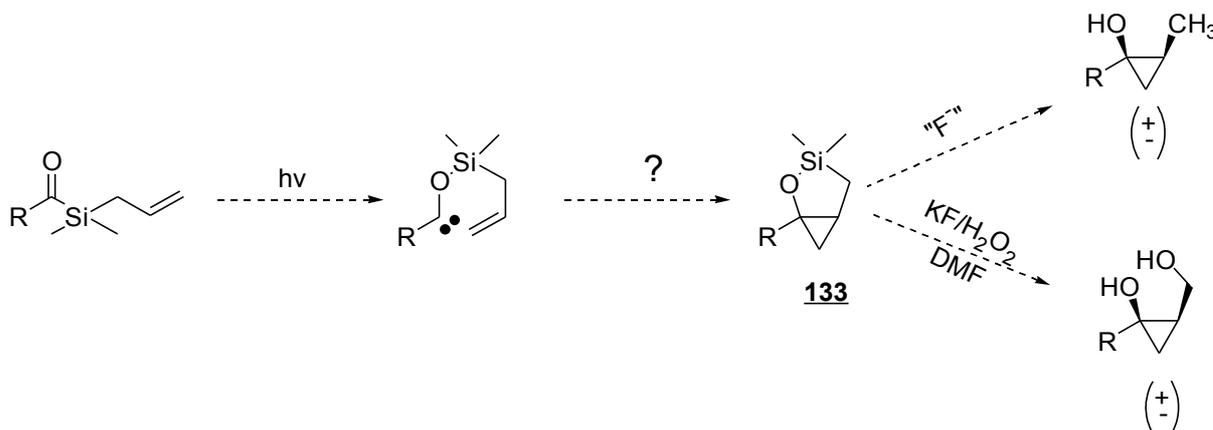


Schéma V. 2

Bien que le siloxycarbène ait un caractère nucléophile, et donc réagisse plus facilement avec des doubles liaisons appauvries en électrons^[82], il existe un exemple de ce type dans la littérature. Un piégeage intramoléculaire, certes peu efficace, de siloxycarbène par une double liaison exocyclique plutôt nucléophile a été décrit (Schéma V. 3)^[86]. Le faible rendement obtenu dans ce cas est justifié par la formation de nombreux autres produits (provenant en particulier de la réaction de Norrish II) (voir Chapitre 1 p 75).

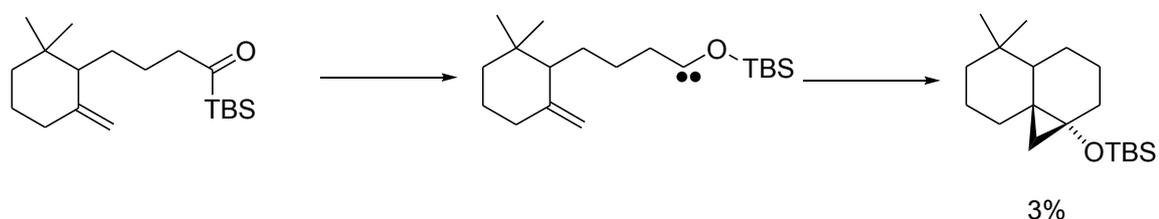


Schéma V. 3

2) Détermination des conditions réactionnelles

Afin de vérifier quelles longueurs d'onde et quelles concentrations étaient appropriées dans le cadre de notre étude, les spectres UV de nos substrats ont été réalisés à différentes concentrations dans l'acétonitrile. Les résultats sont présentés dans le tableau V. 1.

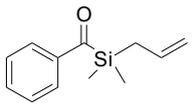
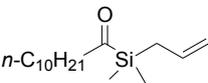
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
	416	45
	365	49

Tableau V. 1

Ces valeurs sont en accord avec les caractéristiques UV décrites dans la littérature pour des acylsilanes aromatiques ou aliphatiques.

Nous avons donc choisi d'utiliser des lampes irradiant à 420 nm dans le cas du dérivé aromatique. Les dérivés aliphatiques ont quant à eux été irradiés à 350 nm.

Dans le cas du dérivé aromatique **113**, la concentration maximale pouvait atteindre $4,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Dans le cas du dérivé aliphatique **114a**, la concentration maximale est de $4,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Cependant, afin de favoriser une réaction intramoléculaire, nous avons choisi dans un premier temps de travailler à une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

La réaction que nous souhaitons réaliser nécessitait un solvant «neutre» ne devant pas interagir avec les substrats ou les produits formés. D'après la littérature ^{[86][87][88][89]}, l'acétonitrile est le solvant le plus approprié.

3) Irradiation d'allyl(acyl)silanes

a) Application au benzoyl(allyldiméthyl)silane

La formation de siloxycarbène d'acylsilanes aromatiques a été mise en évidence dans les alcools^[81] mais aucune publication ne fait état du piégage de ce type de siloxycarbène par une double liaison.

Notre premier essai a été effectué sur le dérivé aromatique **113** à une longueur d'onde de 420 nm.

Après 30 minutes d'irradiation dans l'acétonitrile, la solution jaune de départ est totalement décolorée et l'acylsilane est totalement transformé. Cependant aucun produit n'a pu être isolé. La réaction conduit uniquement à de la dégradation (Schéma V. 4).

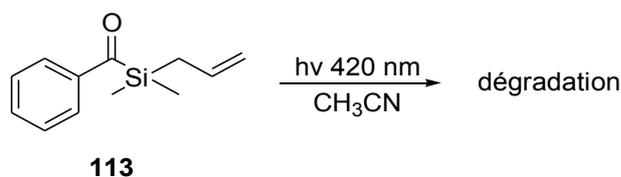


Schéma V. 4

b) Application à l'allyl(diméthyl)(undécanoyl)silane

Notre deuxième essai a concerné un acylsilane portant une longue chaîne aliphatique. Dans ce cas la conversion est totale après 40 minutes d'irradiation à 350 nm mais ne conduit pas au produit souhaité mais à un composé tout-à-fait original **134a** dont la structure a pu être établie par analyse RMN 1D et 2D et par corrélation chimique. Il s'agit d'une structure bicyclique composé d'un oxétane fusionné à un silacyclobutane. Ce produit est issu d'une photocycloaddition [2+2] intramoléculaire entre la fonction carbonyle et la double liaison de l'allylsilane (réaction de Paternò-Büchi^[80]). La réaction est d'une efficacité remarquable, le produit est obtenu de façon quantitative et ne nécessite aucune purification (Schéma V. 5).

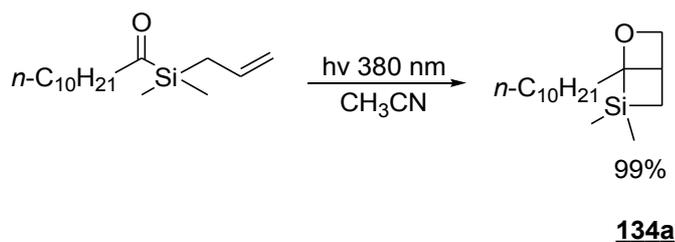


Schéma V. 5

En RMN ^1H , le CH_2O se présente sous forme de deux doublets de doublets (4,46 ppm (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz), 5,08 ppm (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz)), le CHCH_2O se présente sous forme de multiplet (2,94-3,03 ppm (mult., 1H)).

En RMN ^{13}C , le CH_2O sort à 78,8 ppm, le CHCH_2O à 42,9 ppm et le C_q à 97,6 ppm.

Le produit obtenu est une huile. Par conséquent sa structure n'a pu être mise en évidence par diffraction de rayons X. Afin de la confirmer, deux réactions ont été mises en œuvre.

- La première consiste à fragmenter les deux liaisons C-Si en traitant le composé **134a** par du fluorure de tétrabutylammonium dans du THF. L'oxétane **135** obtenu prouve la nature du produit de départ. (Schéma V. 6) La stéréochimie *trans* a été déterminée en comparant les constantes de couplages à celle fournies par la littérature^[165]

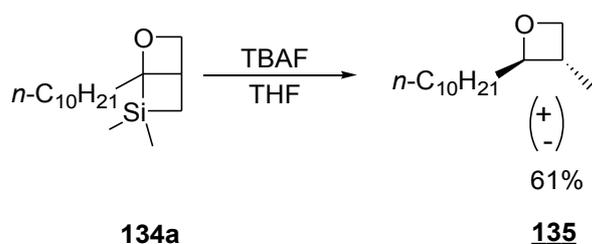


Schéma V. 6

- La deuxième réaction est une coupure oxydante des liaisons C-Si réalisée selon Tamao^{[163][164]}. Le traitement de **134a** par du fluorure de potassium en présence de peroxyde d'hydrogène conduit, *via* l'intermédiaire hémicétalique **136**, à la cétone **137** avec un rendement de 95 % (Schéma V. 7).

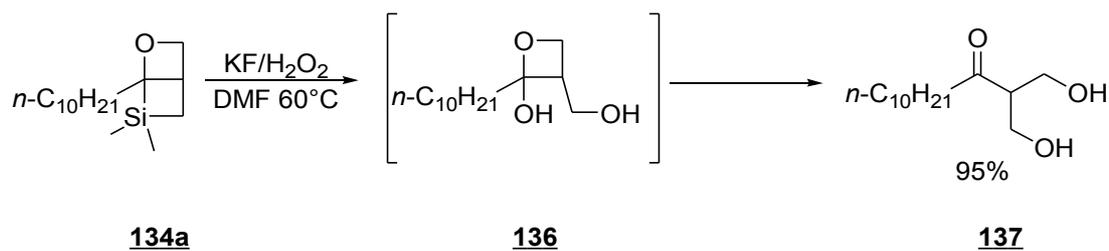


Schéma V. 7

Cette deuxième réaction, en plus de confirmer la formation de l'oxétane **134a**, a également permis d'écarter la possibilité de la formation de l'autre régioisomère susceptible de se former lors de la réaction de Paternò-Büchi (Schéma V. 8).

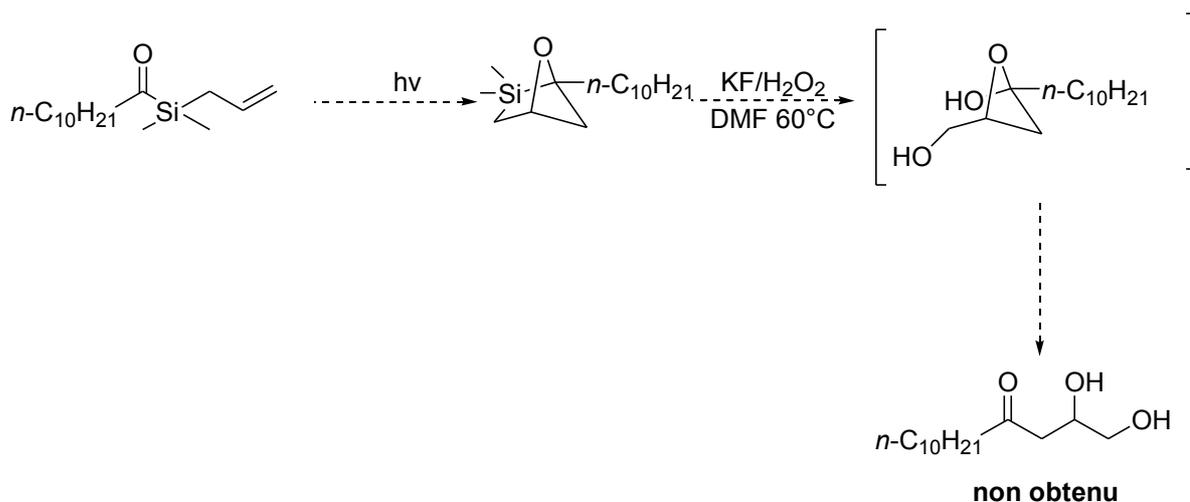


Schéma V. 8

c) Généralisation

D'autres acylsilanes aliphatiques ont été considérés afin d'évaluer la généralité de cette réaction. Les allyl(diméthylsilyl)(cyclohexyl)cétone et l'allyl(diméthylsilyl)(phénéthyl)cétone

irradiées dans les mêmes conditions sont également converties en composé bicyclique correspondant (Schéma V. 9). Le rendement est cependant plus faible, en raison de la formation d'un autre produit **138** dont nous n'avons pu déterminer la structure. Ce produit est le même dans le cas du dérivé cyclohexyle et du dérivé phénéthyle (la partie aliphatique n'est donc pas impliquée) et contient une fonction allyle très clairement identifiable en RMN ^{13}C et ^1H .

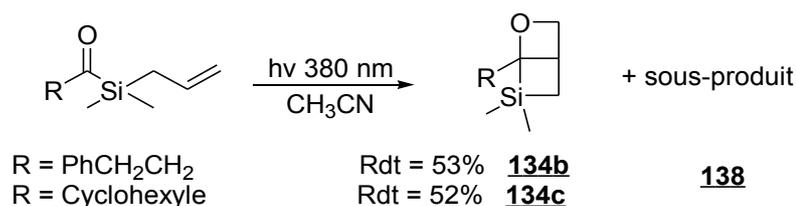


Schéma V. 9

En RMN du proton la fonction allyle $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ du produit **138** se présente sous forme d'un doublet (3,13 ppm, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz) et les protons éthyléniques sous forme de deux massifs : (5,0-5,2, m, 2H) et (5,7-5,9, m, 1H). En RMN du carbone, on distingue également un C_q de carbonyle à 173 ppm.

Dans le cas du 2-phényléthanoyl(diméthylallyl)silane, aucun produit provenant de la réaction de Paternò-Büchi n'est observé. Cette différence de réactivité peut être expliquée par le fait que, dans ce cas, une réaction Norrish type I du côté acyle est favorisée car elle aboutit à la formation du radical benzylique très stable car délocalisé (Schéma V. 10). Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la présence de 1,2-diphényléthane **139** dans le spectre ^1H du brut réactionnel (Schéma V. 11). Cette réactivité avait auparavant été observée par Brook *et coll.* lors de l'irradiation du 2-phényléthanoyl(triphényl)silane^[166].

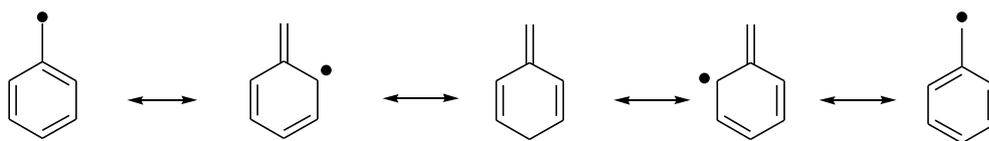


Schéma V. 10

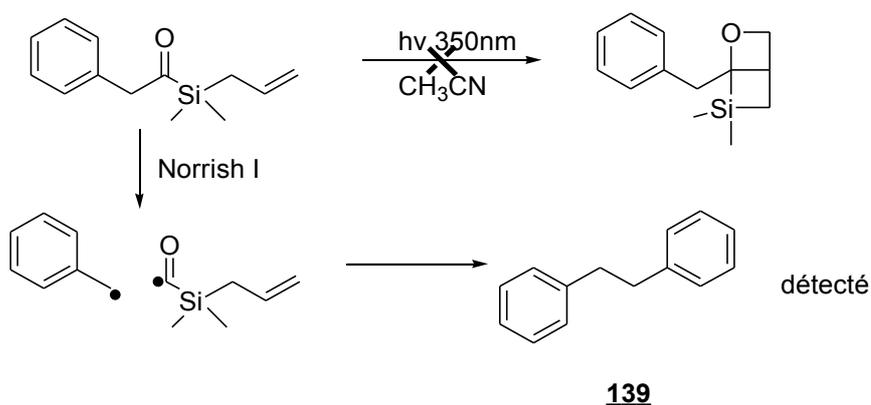


Schéma V. 11

Dans ce cas, le sous-produit **138** n'est pas obtenu. Nous pouvons donc supposer qu'il n'est pas issu d'une fragmentation de type Norrish I côté acyle.

d) Influence de la concentration

i) Cas du undécanoyl(diméthylallyl)silane

Dans le cas du undécanoyl(diméthylallyl)silane, l'influence de la concentration a été étudiée afin de mettre en évidence son impact sur l'aspect intramoléculaire de la réaction. Lorsque la concentration est multipliée par 8, la réaction évolue toujours sélectivement et quantitativement vers l'oxétane mais en 8 heures au lieu de 40 minutes. Le changement de concentration n'influence donc pas la sélectivité mais a un impact important sur le temps de réaction, davantage lié à un problème d'efficacité de l'excitation du produit de départ qu'à un problème cinétique proprement dit.

ii) Cas des 2 autres acylsilanes : (cyclohexanyleméthanoyle)(diméthylallyl)silane et (3-phénylpropanoyle)(diméthylallyl)silane

Dans les 2 autres cas la concentration a été divisée par deux afin de déterminer si le sous-produit formé provenait d'une réaction intra- ou inter moléculaire. La proportion entre les 2 produits dans le spectre ^1H du produit brut n'est pas affectée par ce changement de concentration. Par conséquent, le sous-produit provient également d'une réaction monomoléculaire.

e) Influence du solvant

Comme nous l'avons vu dans les rappels bibliographiques, lorsqu'un acylsilane est irradié dans un alcool, le siloxycarbène s'insère dans la liaison O-H de l'alcool et un acétal mixte est formé. De même dans un mélange solvant /eau, l'insertion du siloxycarbène dans une des liaisons O-H de l'eau conduit intermédiairement à l'hémicétal qui s'hydrolyse spontanément pour donner l'aldéhyde correspondant. Afin de déterminer si nos allyl(acyl)silanes pouvaient adopter un comportement classique d'acylsilanes nous avons donc effectué l'irradiation dans un mélange acétonitrile/eau 1/1. Dans ce cas un mélange d'aldéhyde **140** et d'oxétane **134a** est obtenu (Schéma V. 12).

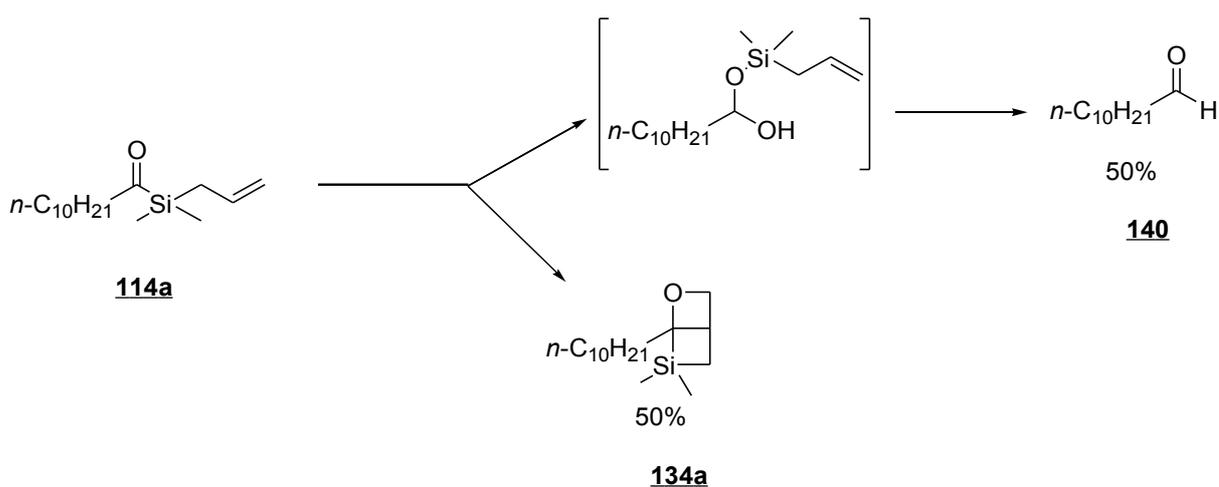


Schéma V. 12

Ce résultat met en évidence la formation du siloxycarbène mais montre également le caractère extrêmement favorable de la réaction de Paternò-Büchi. Dans le cas du dérivé aromatique, le benzaldéhyde est obtenu quantitativement (Schéma V. 13).

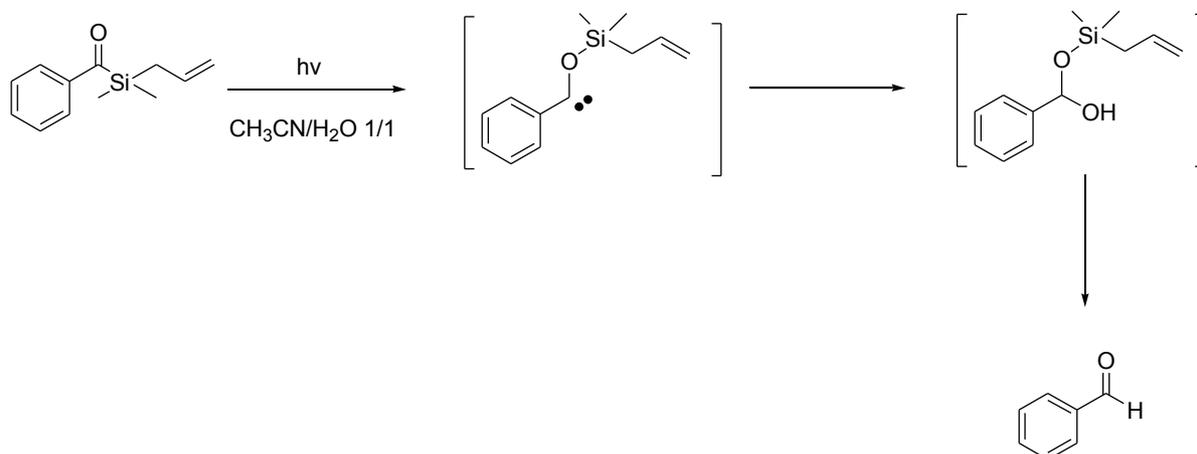


Schéma V. 13

f) Irradiation du undécanoyl(diméthylallyl)silane dans l'acétonitrile en présence de 10 équivalents de diéthylfumarate

Dans ce cas aucune réaction n'a lieu. L'acylsilane de départ est récupéré. La densité optique est probablement trop élevée dans ces conditions et l'acylsilane ne peut donc pas être excité.

4) Interprétation des résultats : la réaction de Paternò-Büchi

La réactivité que nous avons observée est finalement une réactivité classique de cétones homoallyliques ^{[167][168]}. La présence de l'atome de silicium n'a aucune influence sur la réactivité quand la réaction est effectuée dans l'acétonitrile. Dans le mélange acétonitrile/eau, la formation du siloxycarbène intermédiaire est mise en évidence par son piégeage par une molécule d'eau donnant l'aldéhyde terminal. Cependant même dans ces conditions la réaction de Paternò-Büchi reste compétitive.

La réaction de Paternò-Büchi est une photocycloaddition [π 2+ π 2] entre un composé carbonylé et un alcène conduisant à la formation d'un oxétane (Schéma V. 14).

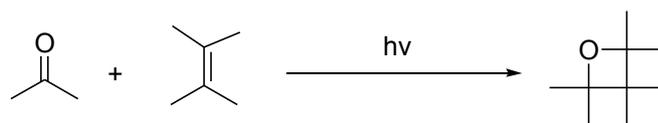


Schéma V. 14

Son mécanisme a été établi comme étant un mécanisme biradicalaire procédant par attaque d'un état S^1 ou T^1 $n\pi^*$ du composé carbonyle sur l'alcène.

Deux approches sont alors envisageables : l'approche *orthogonale* et l'approche *parallèle*.

Dans le cas d'une approche orthogonale, la liaison C-O est formée la première par le transfert d'un électron de l'orbitale π de l'alcène vers l'orbitale n du carbonyle. Un tel procédé a généralement lieu lorsque l'alcène présente un caractère donneur d'électrons (Schéma V. 15).

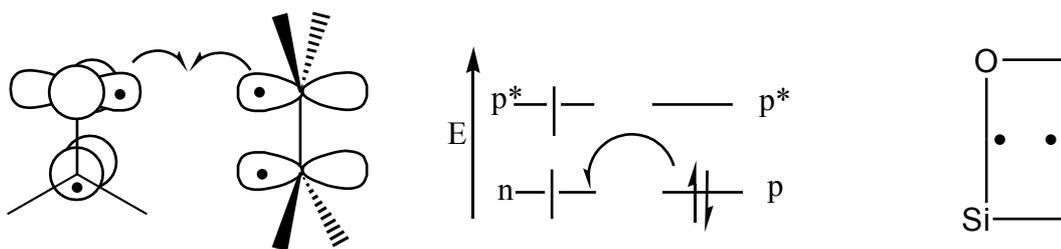


Schéma V. 15

Dans le cas de l'approche parallèle, la liaison C-C se forme en premier par le transfert d'un électron de l'orbitale π^* du composé carbonyle vers l'orbitale vacante π^* de l'alcène. Ce procédé a lieu lorsque l'alcène est déficient en électrons (Schéma V. 16).

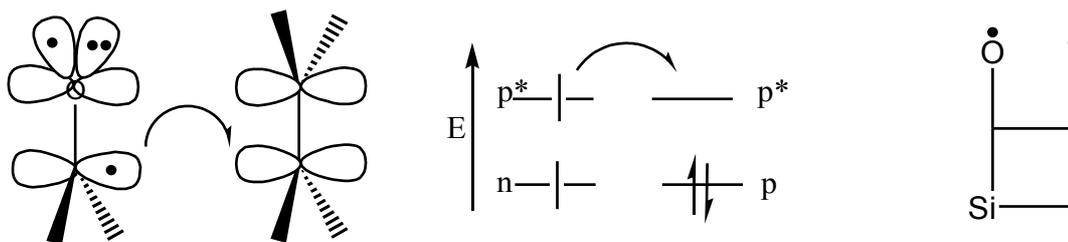


Schéma V. 16

Même si des facteurs stériques peuvent rentrer en compte dans la régiosélectivité de la réaction, les quantités relatives des oxétanes sont plutôt déterminées par les stabilités relatives des biradicaux intermédiaires (Schéma V. 17) dans le cas de réactions intermoléculaires (le cas des réactions intramoléculaires sera traité ultérieurement, voir Schéma V. 19).

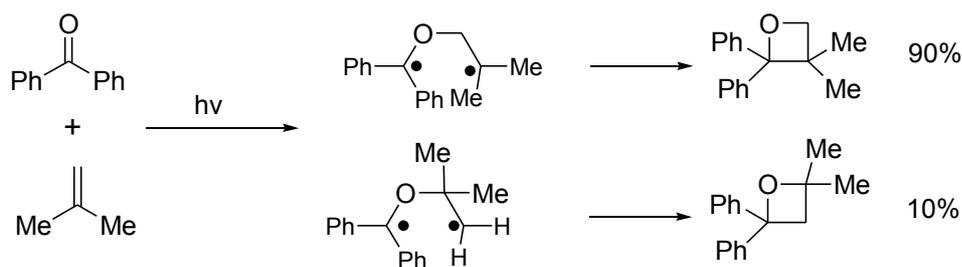


Schéma V. 17

Au vu des résultats obtenus, deux questions se posent :

- Comment expliquer la différence de réactivité entre les dérivés aliphatiques et le dérivé aromatique ?
- Pourquoi cette réaction de Paternò-Büchi est-elle si favorable et comment expliquer la régiosélectivité totale ?

a) Différence de réactivité dérivés aliphatiques/dérivé aromatique

La réaction de Paternò-Büchi intermoléculaire a été décrite sur des dérivés carbonyles aromatiques et aliphatiques. Elle a toujours lieu à l'état triplet dans le cas des dérivés

aromatiques (pour lesquels le passage intersystème est plus rapide) et à l'état triplet ou à l'état singulet pour les dérivés aliphatiques. Dans notre cas, seule l'irradiation des dérivés aliphatiques aboutit au produit de Paternò-Büchi. On peut donc poser l'hypothèse que la réaction a uniquement lieu à l'état singulet.

b) Chimio- et régiosélectivité

La chimiosélectivité vers la réaction de Paternò-Büchi peut être en partie expliquée par la structure de nos acylsilanes. En effet, dans tous les substrats étudiés, le silicium porte deux groupements méthyles. Or les réactions de cyclisation sont en général favorisées en présence de ce type de groupements (effet *gem*-dialkyle ou effet Thorpe-Ingold).

La régiosélectivité peut, elle, être partiellement expliquée par le mécanisme biradicalaire de la réaction de Paternò-Büchi. Dans notre cas, la double liaison présente un caractère nucléophile (caractère donneur du silicium) et nous observons effectivement le résultat d'une approche orthogonale avec formation de la liaison C-O en premier lieu.

Comme le montre le Schéma V. 18, deux régioisomères pouvaient *a priori* être formés. Or nous avons observé uniquement le régioisomère **134**. La régiosélectivité observée est conforme à la stabilité relative des radicaux intermédiaires (Schéma V. 18), mais celle-ci n'a pratiquement pas d'influence dans le cas des cétones homoallyliques^[168] (Schéma V. 19). Les allyl(acyl)silanes ont donc un comportement caractéristique nécessairement lié à la présence du silicium, et peut-être du système *gem*-diméthyle, qui favorisent ici un contrôle thermodynamique de la réaction.

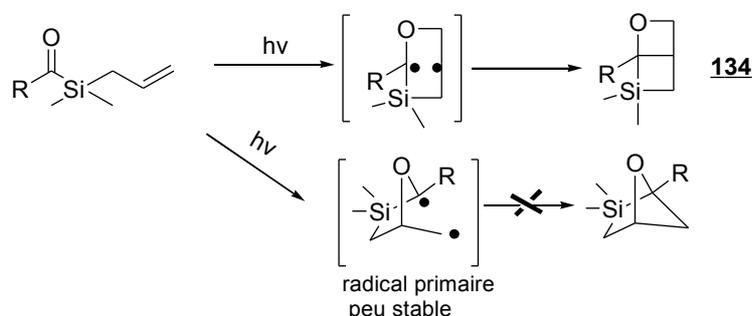


Schéma V. 18

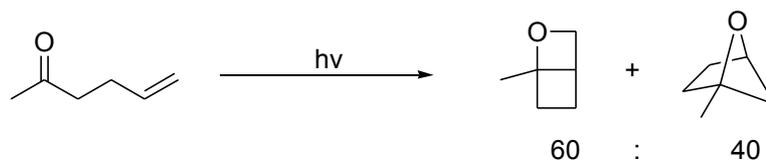


Schéma V. 19

La formation «réversible» des biradicaux intermédiaires permet également d'expliquer qu'en milieu aqueux, la séquence Norrish1-siloxycarbène menant à l'aldéhyde devienne compétitive.

Le Schéma V. 20 présente les divers aspects observés de la réactivité photochimique de nos allyl(acyl)silanes.

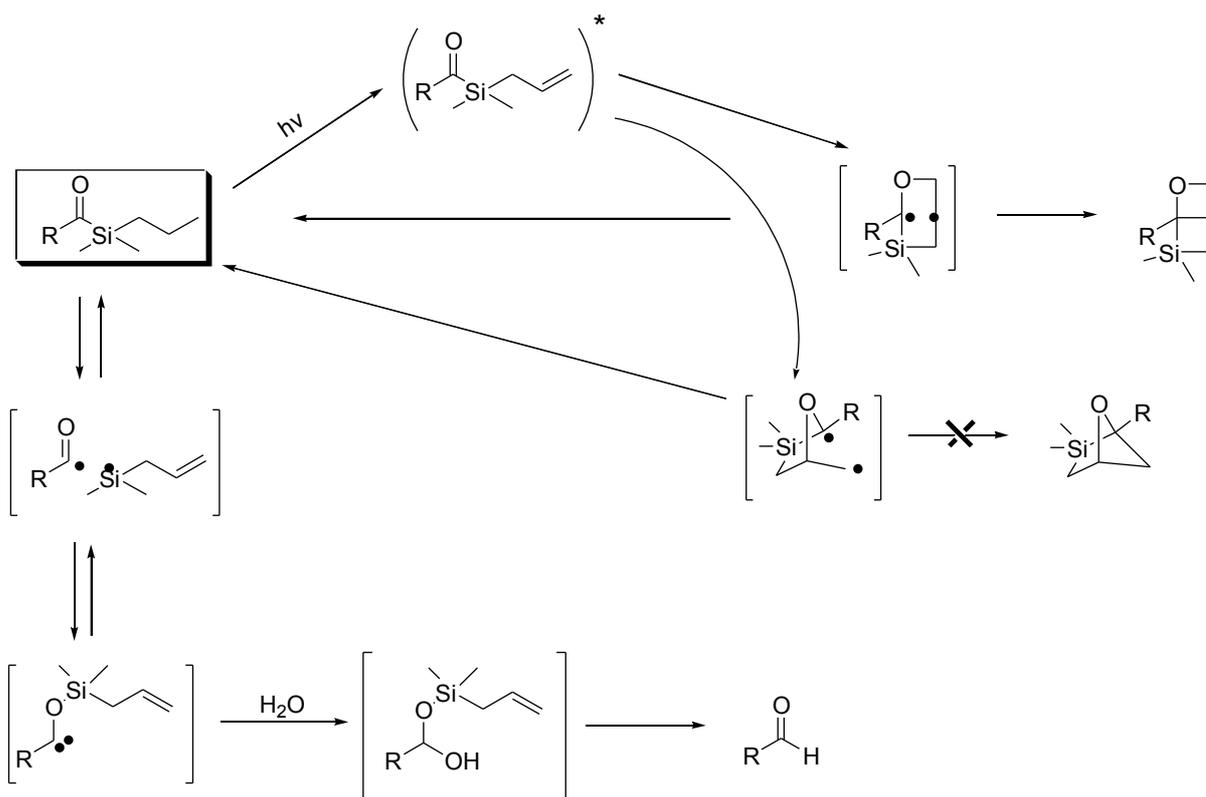


Schéma V. 20

5) Conclusion

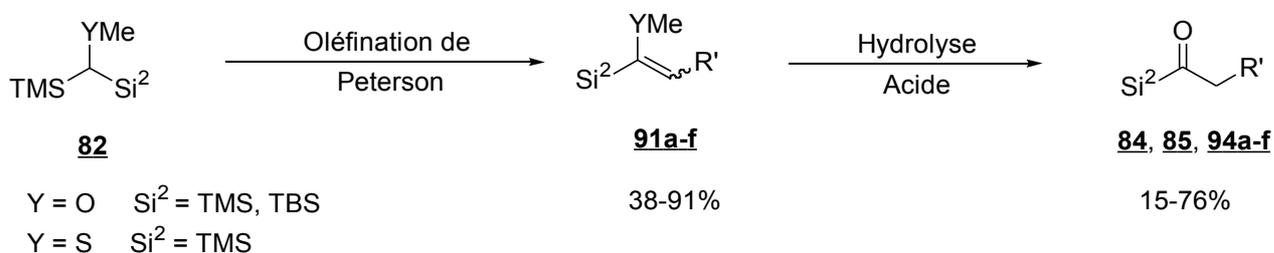
Les allyl(acyl)silanes aliphatiques présentent une réactivité photochimique inhabituelle par rapport à celle des acyl(trialkyl)silanes. Ils donnent, par réaction de Paternò-Büchi intramoléculaire, des 1-alkyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexane **134a**, **134b** et **134c**, totalement inédits. Cette réactivité ressemble à celle des cétones homoallyliques, avec la particularité d'être totalement régiosélective. Elle n'est pas observée sur le benzoyl(diméthylallyl)silane et sur le 2-phényléthanoyle(diméthylallyl)silane. Dans un mélange acétonitrile/eau, la réaction de Paternò-Büchi est en compétition avec la formation habituelle de l'aldéhyde *via* un siloxycarbène.

Conclusion et perspectives

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'ensemble de ce travail a concerné diverses synthèses d'acylsilanes et l'étude de leur réactivité.

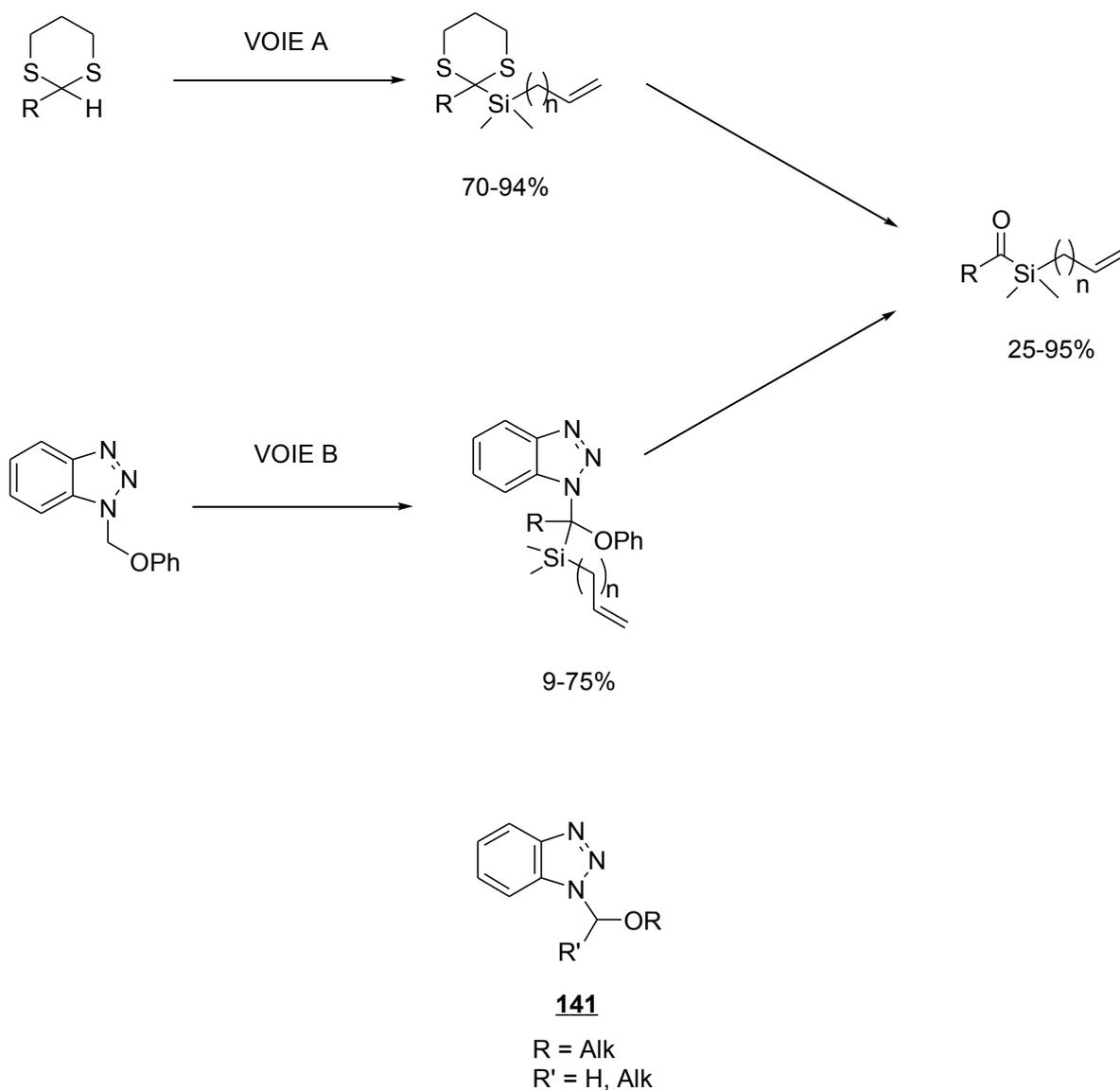
Nous nous sommes tout d'abord intéressé à l'élaboration d'une nouvelle méthode de synthèse d'acylsilanes (Chapitre 2) *via* les éthers d'énol ou les thioéthers d'énol C-silylés, obtenus par une réaction de Peterson à partir de méthoxybis(trialkylsilyl)méthane et de méthylthiobis(trialkylsilyl)méthane. La sélectivité intéressante entre l'élimination du groupement TMS et l'élimination du groupement TBS observée lors de la formation des éthers d'énol a permis la synthèse de *t*-butyldiméthyl(acyl)silanes. Cependant, cette sélectivité diminuant de façon significative pour des groupements silylés moins différenciés, cette stratégie n'est pas adaptée à la synthèse de bis(acylsilanes) à silicium internes (types II). Cette étude a également montré que le bis(triméthylsilyl)méthylthiométhane **82e** était un bon synthon pour la préparation des thioéthers d'énol C-silylés (voir Schéma II.9, page 94) qui sont convertis en acylsilanes par une hydrolyse acide assez douce (voir Schéma II.14, page 97).



Notre seconde étude (Chapitre 3) a porté sur la synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes **114a-h**, **120** et d'allyl- et vinyl(aroyl)silanes **108**, **113**. Deux types de précurseurs ont été utilisés : les 1,3-dithianes et le 1-phénoxy-méthyl-1*H*-benzotriazole. Les allyl- et vinyl(benzoyl)silanes **108** et **113** ont été préparés par silylation/déthiocétalisation du 2-phényl-[1,3]-dithiane (voir Schémas III. 9, page 107 et III. 12, page 111) et la méthodologie a ensuite été étendue à la synthèse d'allyl(acyl)silanes aliphatiques (voir Schéma III. 31, page 121)

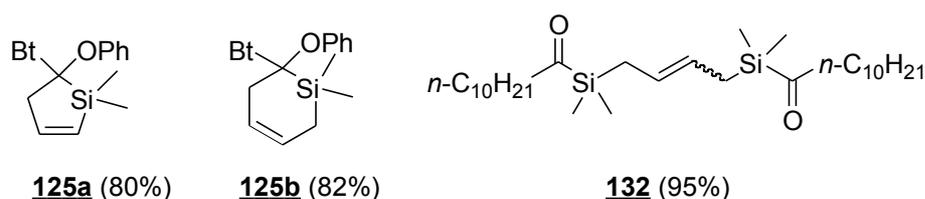
La méthode de synthèse d'acylsilanes aliphatiques par silylation/alkylation du 1-phénoxy-méthyl-1*H*-benzotriazole (voie B) a permis d'obtenir des allyl- et vinyl(acyl)silanes

portant une longue chaîne alkyle avec des rendements satisfaisants (94-95%) mais elle s'est avérée inadaptée à la préparation d'acylsilanes portant d'autres groupements (benzyle, cyclohexyle, phénéthyle). D'autres voies d'accès aux intermédiaires dérivés du benzotriazole devraient être développés afin de rendre cette méthodologie plus attractive. L'utilisation d'autres intermédiaires du type 1-alkoxyméthyl-1*H*-benzotriazole (**141**, R' = H) ou 1-alkoxyalkyl-1*H*-benzotriazole (**141**, R'=Alk) pourrait être également envisageable, afin de faciliter l'étape d'hydrolyse et d'étendre la méthodologie à la synthèse d'acylsilanes portant divers groupements.

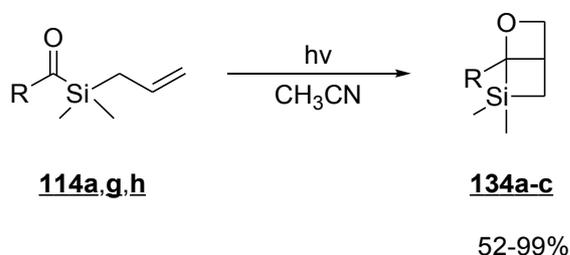


Notre troisième étude (chapitre 4) a concerné la réactivité en métathèse des allyl- et

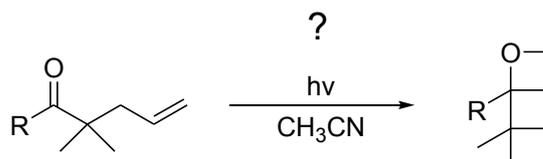
vinyl(acyl)silanes **108**, **113**, **114a-h**. Ces substrats ont montré peu de réactivité quelque soit le catalyseur utilisé (Grubbs I, Grubbs II, Hoveyda-Grubbs II). Cependant la métathèse de fermeture de cycle appliquée aux dérivés du benzotriazole a permis d'obtenir des intermédiaires cycliques **125a**, **125b** avec de très bons rendements. Les conditions de déprotection doivent encore être travaillées afin d'obtenir les acylsilanes cycliques insaturés correspondants. La métathèse croisée appliquée à un allylsilane dérivé du benzotriazole a permis d'obtenir, après déprotection, le bis(acylsilane) **132**.



Enfin l'étude photochimique sur les allyl(acyl)silanes **114a**, **114g**, **114h** (voir chapitre 5) a montré une réactivité inhabituelle par rapport à celle des acyl(trialkyl)silanes. Les allyl(acyl)silanes **114a**, **114g**, **114h** donnent, par réaction de Paternò-Büchi intramoléculaire, des 1-alkyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexanes **134a**, **134b**, **134c**, totalement inédits, avec une régiosélectivité totale.



Il serait intéressant d'effectuer cette réaction sur une cétone homoallylique portant deux groupements méthyles en α du carbonyle afin d'évaluer plus précisément l'influence du silicium et d'un éventuel effet *gem*-diméthyle.



Partie expérimentale

Indications générales

Purification des solvants et réactifs :

Le THF et l'éther ont été séchés sur sodium/benzophénone sous atmosphère d'argon. Le chlorure de méthylène, l'acétonitrile, le DMSO et le toluène ont été distillés sur hydrure de calcium.

Chromatographies :

L'avancement des réactions a été suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) de silice Merck 60 F ou par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur un chromatographe HP 5890 (colonne capillaire HP1 (longueur : 30 m, diamètre : 0,25 mm, épaisseur : 0,25 μm) polaire; gaz vecteur : azote (0,4 bar); température injecteur : 250°C; température du détecteur : 300°C, programmation : température du four : 120°C, 3 minutes puis 25°C/minute jusque 300°C, 5 minutes).

Les purifications par chromatographie éclair sont réalisées sur silice Merck 60 (0,040-0,063 mm).

Caractérisation des produits :

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), du carbone (RMN ^{13}C) ont été enregistrés, sauf indication contraire, dans le chloroforme deutérié (CDCl_3) sur un appareil BRUCKER AC 250. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au CDCl_3 pris comme référence interne. Les constantes de couplage J sont exprimés en Hertz et la multiplicité des signaux est représentée comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), sext (sextuplet), sept (septuplet), m (massif). La notation est la suivante : δ (multiplicité, intégration, constante de couplage).

Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un appareil à transformée de Fourier AVATAR 320 FT-IR en film (pour les liquides) ou en pastille KBr (pour les solides).

Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

Les spectres de masse basse résolution ont été enregistrés sur un spectromètre couplé à la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS, THERMOQUEST Trace GC 2000 Series), en impact électronique (IE) ou en ionisation chimique (IC) avec de l'ammoniac. Les spectres de masse haute résolution (HRMS) ont été réalisés à l'aide s'un spectromètre Q-TOFmicro de Micromass en électrospray, mode positif (ES+, CV = 30 volts).

Les analyses élémentaires (AE) ont été effectuées au Service de Microanalyse de L'UFR Sciences de Reims, sur un appareil Perkin-Elmer CHN 2400.

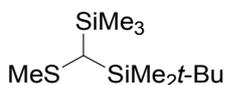
Les points de fusion (non corrigés) ont été déterminés en tube capillaire à l'aide d'un appareil Büchi.

Chapitre 2 : EVALUATION DES ETHERS D'ENOL ET DES THIOETHERS
D'ENOL C-TRIALKYL-SILYLES COMME INTERMEDIAIRES DANS LA
SYNTHESE D'ACYLSILANES

Synthèse du méthylthio(*tert*-butyldiméthylsilyl)triméthylsilylméthane 82f

A une solution de méthylthiotriméthylsilylméthane (670 mg, 5 mmol, 1,0 éq.) dans 5 mL de THF est ajouté du *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane (2mL, 1,0 éq.) à -78°C . La solution est agitée 30 minutes à -78°C puis 2 heures à température ambiante. Le bain est refroidi à -40°C puis le *tert*-butyldiméthylsilane (752 mg, 5 mmol, 1 éq.) est ajouté. On observe un précipité de LiCl. Le bain est remontée à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 12h. Une solution saturée en NH_4Cl (10 mL) est ajoutée et le brut est extrait par du pentane (3 X 5 mL). Les phases organiques réunies sont lavées par une solution de NaCl saturée (15 mL) et séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther de pétrole) pour donner le méthylthio(*tert*-butyldiméthylsilyl)triméthylsilylméthane (768 mg, Rdt = 62 %).

Méthylthio(*tert*-butyldiméthylsilyl)triméthylsilylméthane



82f

Rdt : 62% (3,1 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,80 (EP)

IR (film, cm^{-1}) : 2955, 2928, 2856, 1470, 1250

GC-MS (E.I.): 248 (M^+), 191 (100), 105, 73, 59, 45

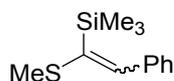
^1H NMR (CDCl_3): 0,04 (s, 3H, SiMe), 0,07 (s, 3H, SiMe), 0,14 (s, 9H, SiMe_3), 0,97 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,56 (s, 1H, CH), 2,12 (s, 3H, SMe)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,2 (SiMe), -2,8 (SiMe), -0,1 (SiMe_3), 16,2 (CH_3S), 18,2 (C_q), 21,0 (CH), 27,4 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$)

Synthèse des thioéthers et bis(thioéthers) d'énol : méthode générale

A une solution de méthylthiobis(triméthylsilyl)méthane (2,5 mmol, 1,0 éq.) dans 25 mL de THF est ajouté du *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane (1 mL, 1,0 éq.) à -78°C . La température est remontée à 0°C et le mélange est agité à cette température pendant 1h. La solution légèrement jaune est refroidie à -78°C et l'aldéhyde est ajouté (2,5 mmol, 1,0 éq.). Le mélange est agité à cette température pendant 1 h puis à température ambiante pendant 2 h. Une solution saturée en NaCl (20 mL) est ajoutée et le brut est extrait par de l'éther (3 X 10 mL) et séché sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner le thioéther d'énol correspondant.

Triméthyl(1-méthylsulfanyl-2-phényl-vinyl)silane



91a

Rdt : 91% (2,28 mmol), mélange (58/42) de stéréoisomères

Huile incolore

IR (film, cm^{-1}) : 2955, 1601, 1489, 1248

GC-MS (E.I.): 222 (M^+), 207, 134, 105, 73 (100)

Isomère majoritaire (E)

Rf = 0,40 (EP)

^1H NMR (CDCl_3) : 0,05 (s, 9H, SiMe_3), 2,35 (d, 3H, SMe, $J_{\text{HH}} = 0,6$ Hz), 6,81 (s large, 1H, CH=), 7,2-7,6 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3) : 0,1 (SiMe_3), 15,0 (SMe), 126,6 (CH=), 127,8 (2 CH Ph), 128,5 (2 CH

Ph), 132,1 (CH Ph), 137,6 (C_q), 140,1 (C_q)

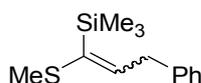
Isomère minoritaire (Z)

R_f = 0,40 (EP)

¹H NMR (CDCl₃) : 0,28 (s, 9H, SiMe₃), 2,19 (s, 3H, SMe), 6,93 (s, 1H, CH=), 7,2-7,6 (m, 5H, Ph)

¹³C NMR (CDCl₃) : -0,5 (SiMe₃), 17,8 (SMe), 127,2 (CH=), 127,9 (2 CH Ph), 129,3 (2 CH Ph), 138,7 (CH Ph), 139,7 (C_q), 140,4 (C_q)

Triméthyl(1-méthylsulfanyl-3-phényl-propényl)silane



91b

Rdt: 38% (0,95 mmol), mélange (67/33) de stéréoisomères

Huile incolore

IR (film, cm⁻¹) : 2955, 1602, 1581, 1494, 1248

GC-MS (E.I.) : 236 (M⁺), 221, 115, 105, 73 (100)

Isomère majoritaire

R_f = 0,20 (EP)

¹H NMR (CDCl₃) : 0,30 (s, 9H, SiMe₃), 2,36 (s, 3H, SMe), 3,86 (d, 2H, CH₂, J_{HH} = 6,7 Hz), 6,41 (t, 1H, CH=, J_{HH} = 6,7 Hz), 7,3-7,5 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -0,7 (SiMe_3), 18,0 (SMe), 36,7 (CH_2), 126,0 (CH), 128,46 (2 CH Ph),
128,53 (2 CH Ph), 138,0 (C_q), 140,3 (C_q), 144,6 (CH=)

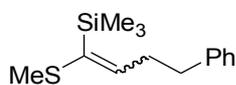
Isomère minoritaire

Rf = 0,10 (EP)

^1H NMR (CDCl_3): 0,41 (s, 9H, SiMe_3), 2,29 (s, 3H, SMe), 3,70 (d, 2H, CH_2 , $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz),
5,83 (t, 1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), 7,3-7,5 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3) (données sélectionnées) : 0,0 (SiMe_3), 14,6 (SMe), 38,2 (CH_2), 126,1
(CH), 128,3 (2 CH Ph), 130,9 (CH=), 135,7 (C_q), 140,8 (C_q)

Triméthyl(1-méthylsulfanyl-4-phényl-but-1-ényl)silane



91c

Rdt : 51% (1,28 mmol), mélange (79/21) de stéréoisomères

Huile incolore

IR (film, cm^{-1}) : 3027, 2955, 1587, 1496, 1453, 1248

GC-MS (E.I.) : 250 (M^+), 159 (100), 111, 105, 73

Isomère majoritaire

Rf = 0,32 (EP)

^1H NMR (CDCl_3): 0,16 (s, 9H, SiMe_3), 2,15 (s, 3H, SMe), 2,6-2,8 (m, 4H, 2 CH_2), 6,18 (t,

1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz), 7,2-7,3 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -0,8 (SiMe_3), 17,9 (SMe), 32,2 (CH_2), 35,1 (CH_2), 125,8 (CH Ph), 128,2 (2 CH Ph), 128,4 (2 CH Ph), 137,7 (C_q), 141,6 (C_q), 145,6 (CH=)

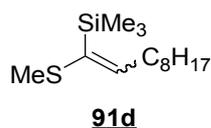
Isomère minoritaire

Rf = 0,21 (EP)

^1H NMR (CDCl_3): 0,22 (s, 9H, SiMe_3), 2,19 (d, 3H, SMe, $J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz), 2,6-2,8 (m, 4H, 2 x CH_2), 5,66 (t, 1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 7,2-7,3 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3) (données sélectionnées) : -0,2 (SiMe_3), 14,5 (SMe), 34,4 (CH_2), 36,6 (CH_2), 125,8 (CH Ph), 128,3 (2 CH Ph), 132,2 (CH=), 134,4 (C_q), 141,5 (C_q)

Triméthyl(1-méthylsulfanyl-déc-1-ényl)silane



Rdt : 65% (1,63 mmol), mélange (52/48) de stéréoisomères

Huile incolore

IR (film, cm^{-1}) : 2924, 1587, 1465, 1248

GC-MS (E.I.): 258 (M^+), 243, 159, 105, 73 (100)

Isomère majoritaire

Rf = 0,35 (EP)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0,23 (s, 9H, SiMe_3), 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz), 1,1-1,5 (m, 14H, 7 x CH_2), 2,19 (s, 3H, SMe), 6,15 (t, 1H, CH= , $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): -0,1 (SiMe_3), 14,1 (CH_3), 18,1 (CH_3), 22,7 (CH_2), 28,8-29,6 (4 x CH_2), 30,5 (CH_2), 31,9 (CH_2), 136,6 (C_q), 147,3 (CH=)

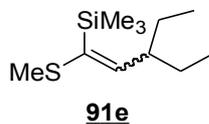
Isomère minoritaire

Rf = 0,35 (EP)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0,17 (s, 9H, SiMe_3), 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz), 1,1-1,5 (m, 14H), 2,20 (s, 3H, SMe), 5,64 (t, 1H, CH= , $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) (données sélectionnées) : -0,8 (SiMe_3), 14,7 (CH_3), 20,3 (CH_3), 30,4 (CH_2), 32,5 (CH_2), 133,2 (C_q), 134,1 (CH=)

Triméthyl(3-éthyl-1-méthylsulfanyl-pent-1-ényl)silane



Rdt : 51% (1,28 mmol), mélange (51/49) de stéréoisomères

Huile incolore

IR (film, cm^{-1}) : 2960, 1548, 1460, 1248

GC-MS (E.I.): 216 (M^+), 187, 105, 73 (100)

Isomère majoritaire

R_f = 0,75 (EP)

^1H NMR (CDCl_3): 0,19 (s, 9H, SiMe_3), 0,87 (t, 6H, 2 x CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 1,1-1,3 (m, 4H, 2 CH_2), 2,21 (s, 3H, SMe), 2,7-2,9 (m, 1H), 5,88 (d, 1H, $\text{CH}=\text{}$, $J_{\text{HH}} = 9,3$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3): 0,40 (SiMe_3), 11,8 (2 CH_3), 15,2 (SMe), 27,5 (2 CH_2), 44,6 (CH), 136,7 (C_q), 152,6 ($\text{CH}=\text{}$)

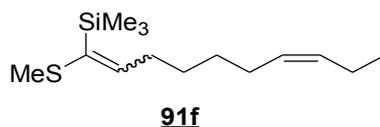
Isomère minoritaire

R_f = 0,53 (EP)

^1H NMR (CDCl_3) (données sélectionnées) : 0,25 (s, 9H, SiMe_3), 0,85 (t, 6H, 2 x CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 1,4-1,6 (m, 4H, 2 CH_2), 2,19 (s, 3H, SMe), 5,43 (d, 1H, $\text{CH}=\text{}$, $J_{\text{HH}} = 10,6$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3) (données sélectionnées) : -0,44 (SiMe_3), 11,6 (2 x CH_3), 18,4 (SMe), 28,1 (2 CH_2), 42,9 (CH), 136,7 (C_q), 140,3 ($\text{CH}=\text{}$)

Triméthyl(1-méthylsulfanyl-nona-1,6-diényl)silane



Rdt : 68% (1,7 mmol), mélange (57/43) de stéréoisomères

Huile incolore

IR (film, cm^{-1}) : 2961, 1587, 1460, 1248

MS (E.I.): 256 (M^+), 241, 105, 73 (100)

Isomère majoritaire

Rf = 0,74 (EP)

^1H NMR (CDCl_3): 0,16 (s, 9H, SiMe_3), 0,95 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz), 1,4-1,6 (m, 4H, 2 CH_2), 2,0-2,1 (m, 4H, 2 x CH_2), 2,22 (s, 3H, SMe), 2,37 (t, 2H, CH_2 , $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz), 5,3-5,4 (m, 2H, 2 x $\text{CH}=\text{}$), 6,14 (t, 1H, $\text{CH}=\text{}$, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3): -0,8 (SiMe_3), 14,4 (CH_3), 18,1 (CH_3), 20,5 (CH_2), 26,9 (CH_2), 28,6 (CH_2), 29,5 (CH_2), 30,3 (CH_2), 129,0 (CH), 131,72 (CH), 136,8 (C_q), 147,1 ($\text{CH}=\text{}$)

Isomère minoritaire

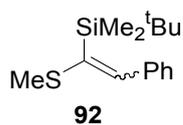
Rf = 0,59 (EP)

^1H NMR (CDCl_3): 0,23 (s, 9H, SiMe_3), 0,95 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7,5\text{Hz}$), 1,4-1,6 (m, 4H, 2 CH_2), 2,0-2,1 (m, 4H, 2 CH_2), 2,1-2,3 (m, 2H, CH_2), 2,22 (s, 3H, SMe), 5,3-5,4 (m, 2H, 2 $\text{CH}=\text{}$), 5,60 (t, $J_{\text{HH}} = 7,7$, 1H, $\text{CH}=\text{}$)

^{13}C NMR (CDCl_3): -0,1 (SiMe_3), 14,7 (CH_3), 18,1 (CH_3), 20,5 (CH_2), 27,0 (CH_2), 29,4

(CH₂), 29,9 (CH₂), 32,4 (CH₂), 128,9 (CH), 131,75 (CH), 133,9 (C_q),
143,1 (CH=)

tert-Butyl-diméthyl-(1-méthylsulfanyl-2-phényl-vinyl)-silane



Huile incolore

GC-MS (E.I.) : 264 (M⁺), 207, 105 (100), 73

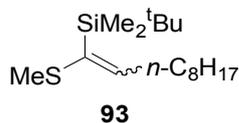
1er Isomère (données sélectionnées)

¹H NMR (CDCl₃): 0,34 (s, 3H, SiMe₂^tBu), 0,35 (s 3H, SiMe₂^tBu), 1,10 (s, 9H, SiMe₂^tBu),
2,13 (d, 3H, SMe, J_{HH} = 0,8 Hz), 7,08 (s large, 1H, CH=), 7,3-7,7 (m,
5H, Ph)

2ème Isomère (données sélectionnées)

¹H NMR (CDCl₃): 0,00 (s, 6H, SiMe₂^tBu), 1,05 (s, 9H, SiMe₂^tBu), 2,47 (s, 3H, SMe), 7,03
(s, 1H, CH=), 7,2-7,8 (m, 5H, Ph)

tert-Butyl-diméthyl-(1-méthylsulfanyl-2-octyl-vinyl)-silane



Huile incolore

GC-MS (E.I.): 300 (M⁺), 243, 195, 105 (100), 73

1er Isomère (données sélectionnées)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6,26 (t, 1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz)

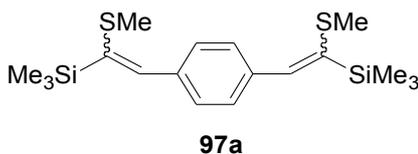
2ème Isomère (données sélectionnées)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 5,74 (t, 1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz)

Synthèse des bis(thioéthers)d'énols 103a et 103b

Même procédure que dans le cas des monothioéthers d'énol avec 2 équivalents de méthylthiobis(triméthylsilyl)méthane, 2 équivalents de *n*-BuLi et 1 équivalent de dialdéhyde.

1,4-Bis-(2-méthylsulfanyl-2-triméthylsilyl-vinyl)-benzène



Mélange de 3 isomères (rapport 54/21/25 déterminé par chromatographie en phase gazeuse)

Rdt = 52% (1,3 mmol)

Huile visqueuse jaune pâle

Rf = 0,3 et 0,17 (EP)

IR (film, cm^{-1}) : 2953, 2908, 1553, 1494, 1247

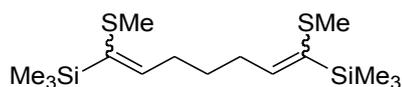
GC-MS (E.I.) : 366 (M^+), 215, 207, 105, 73 (100)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (données sélectionnées) : 0,10 (s, SiMe_3), 0,29 (s, SiMe_3), 2,23 (s, SMe), 2,36 (s, SMe), 6,79 (s, CH=), 6,91 (s, CH=), 7,13 (s, CH Ph), 7,19 (d, $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, CH Ph), 7,61 (d, $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, CH Ph), 7,56 (s, CH Ph)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) (données sélectionnées) : - 0,52 (SiMe_3), -0,47 (SiMe_3), 0,28 (SiMe_3), 0,34 (SiMe_3), 15,2 (2 SMe), 17,8 (SMe), 17,9 (SMe), 128,1 (CH Ph),

128,2 (CH Ph), 129,0 (CH Ph), 129,1 (CH Ph), 131,97 (CH=), 132,04 (CH=), 136,0 (C_q), 136,5 (C_q), 138,3 (CH=), 138,4 (CH=), 139,0 (C_q), 139,5 (C_q), 140,3 (C_q), 140,8 (C_q)

1,7-Bis(triméthylsilyl)-1,7-bis(méthylthio)hepta-1,6-diène



97b

Mélange de 3 isomères (rapport 49/20/31 déterminé par chromatographie en phase gazeuse)

Rdt = 30% (0,75 mmol)

Huile jaune pâle

Rf = 0,23 et 0,15 (EP)

IR (film, cm⁻¹) : 2955, 1640, 1587, 1438, 1248

GC-MS (E.I.) : 332 (M⁺), 317, 197, 181, 105, 73 (100)

¹H NMR (CDCl₃): 0,17 (SiMe₃), 0,23 (SiMe₃), 1,4-1,6 (ma, CH₂CH₂CH₂), 2,19 (s, SMe), 2,24 (dt, =CHCH₂, J_{HH} = J_{HH} = 7,4 Hz), 2,41 (dt, =CHCH₂, J_{HH} = J_{HH} = 7,4 Hz), 5,61 (t, CH=, J_{HH} = 7,2 Hz), 5,64 (t, CH=, J_{HH} = 7,2 Hz), 6,14 (t, CH=, J_{HH} = 6,4 Hz), 6,17 (t, CH=, J_{HH} = 6,4 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃) (données sélectionnées) : -0,7 (SiMe₃), 0,0 (SiMe₃), 14,6 (SMe), 14,7 (SMe), 18,0 (SMe), 18,1 (SMe), 28,4 (CH₂), 29,6 (CH₂), 30,0 (CH₂), 30,2 (CH₂), 32,1 (CH₂), 32,2 (CH₂), 133,1 (CH=), 133,3 (CH=), 137,3 (C_q), 146,2 (CH=), 146,5 (CH=)

Synthèse des acylsilanes et bis(acylsilanes) 94a-f; 98a,b

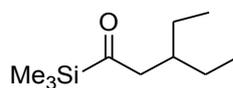
Hydrolyse par l'acide chlorhydrique

A une solution de thioéther d'énol (0,5 mmol, 1,0 éq.) dans l'acétone (3 mL) est ajoutée une solution d'acide chlorhydrique 2M (2 mL). Le mélange est chauffé à reflux et la réaction est suivie par CCM (éluant EP/AcOEt 98/2) jusqu'à disparition du composé de départ (24-48h). Ensuite le milieu réactionnel est neutralisé par une solution saturée de NaHCO₃ (3mL). Le brut est extrait par de l'acétate d'éthyle (3 X 5 mL). Les phases organiques réunies sont séchées (MgSO₄) puis le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 97/3).

Hydrolyse par l'acide trifluoroacétique

A une solution de thioéther d'énol (0,5 mmol, 1,0 équiv.) dans un mélange 1,2-dichloroéthane/eau (8/2) (3 mL) est ajouté l'acide trifluoroacétique (5 mmol, 0,385 mL). Le mélange est chauffé à reflux et la réaction est suivie par CCM (éluant EP/AcOEt 98/2) jusqu'à disparition du composé de départ (24-48h). Le milieu réactionnel est ensuite neutralisé par une solution saturée de NaHCO₃ (3mL). Le brut est extrait par de l'acétate d'éthyle (3 X 5 mL). Les phases organiques réunies sont séchées (MgSO₄) puis le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle 97/3).

(3-Ethylpentanoyl)triméthylsilane



94e

Rdt : 67% (0,33 mmol)

Huile incolore

R_f = 0,4 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm⁻¹) : 2962, 2930, 2876, 1642, 1250

GC-MS (E.I.) : 186 (M⁺), 171, 101, 75, 73 (100)

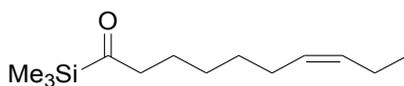
¹H NMR (CDCl₃): 0,20 (s, 9H, SiMe₃), 0,82 (t, 6H, 2 x CH₃, J_{HH} = 7,3 Hz), 1,1–1,3 (m, 4H, 2 CH₂), 1,89 (m, 1H, CH), 2,51 (d, 2H, CH₂CO, J_{HH} = 6,6 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃): -3,1 (SiMe₃), 11,0 (2 x CH₃), 26,1 (2 x CH₂), 34,9 (CH), 52,8 (CH₂CO), 249,3 (C=O)

AE : C₁₀H₂₂OSi : Calculé : C, 64,45 ; H, 11,90

Trouvé : C, 64,25 ; H, 11,55

((Z)-Déc-7-énoyl)triméthylsilane



94f

Rdt : 70% (0,35 mmol)

Huile jaune pâle

R_f = 0,45 (EP/AcOEt) :98/2)

IR (film, cm⁻¹) : 2961, 2933, 1644, 1462, 1249

GC-MS (E.I.) : 226 (M⁺), 197, 183, 101, 75, 73 (100)

¹H NMR (CDCl₃): 0,18 (s, 9H, SiMe₃), 0,93 (t, 3H, CH₃CH₂, J_{HH} = 7,5 Hz), 1,2–1,4 (m, 4H,

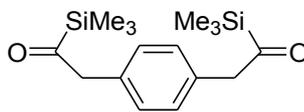
$CH_2CH_2CH_2CH$), 1,50 (tt, 2H, CH_2CH_2CO , $J_{HH} = J_{HH} = 7,3$ Hz), 1,9-2,0 (m, 4H, 2 x $CH_2CH=$), 2,57 (t, 2H, CH_2CO , $J_{HH} = 7,3$ Hz), 5,3-5,4 (m, 2H, 2 $CH=$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): -3,2 ($SiMe_3$), 14,3 (CH_3), 20,5 ($CH_2CH=$), 22,0 (CH_2CH_2CO), 26,9 ($CH_2CH=$), 28,9 ($CH_2CH_2CH_2CO$), 29,5 ($CH_2CH_2CH=$), 48,4 (CH_2CO), 129,0 ($CH=$), 131,7 ($CH=$), 248,6 ($C=O$)

SMHR (ESI) $C_{14}H_{28}ONaSi$: Calculé : 249,1651

Trouvé : 249,1650

1,4-Bis[(éthanoyl)triméthylsilane]benzène



98a

Rdt : 41% (0,20 mmol)

Huile jaune

Rf = 0,20 (EP/AcOEt : 95/5)

IR (film, cm^{-1}) : 3026, 2957, 1638, 1510, 1421, 1249

GC-MS (E.I.): 306 (M^+), 278, 205, 175, 147, 75, 73 (100)

1H NMR ($CDCl_3$): 0,10 (s, 18H, 2 x $SiMe_3$), 3,82 (s, 4H, 2 x CH_2), 7,07 (s, 4H, C_6H_4);

^{13}C NMR ($CDCl_3$): -2,8 ($SiMe_3$), 55,1 (CH_2), 130,1 (CH Ph), 131,6 (C_q Ph), 244,1 ($C=O$)

SMHR (ESI) $C_{16}H_{26}NaO_2Si_2$: Calculé : 329,1369

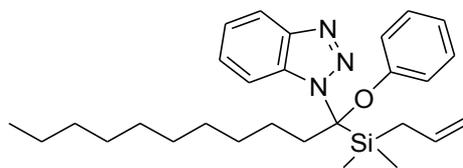
Trouvé : 329,1356

Chapitre 3 : SYNTHESE D'ALLYL- ET VINYL(ACYL)SILANES

Synthèse des dérivés du benzotriazole 5a à 5f: méthode générale

A une solution de 1-(phénoxyéthylbenzotriazole) **103** (1,13 g, 5 mmol, 1 éq.) dans le THF (70 mL) à -78°C est ajoutée une solution de *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane (2 mL, 1 éq.) puis la solution est agitée 2 minutes à cette température. Le chloroallyldiméthylsilane ou le chlorodiméthylvinylsilane (5 mmol, 1 éq.) est ajouté et le milieu réactionnel est agité pendant encore 5 minutes, à -78°C . Un deuxième équivalent de *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane est ajouté et la solution est agitée 2 minutes à -78°C . Puis le bromure d'allyle ou de décyle est ajouté (5 mmol, 1 éq.) et la solution est encore agitée 5 minutes à -78°C puis 5 minutes à température ambiante. De l'eau est additionnée (40 mL) et l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 5 minutes. La phase aqueuse est ensuite extraite par de l'éther (3 X 50 mL) puis les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie-éclair sur gel de silice (éluant éther de pétrole/AcOEt : 97/3).

1-((Diméthylallylsilyl)-1-phénoxyundécyl)-1H-benzotriazole



5a

Rdt : 70% (3,5 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,28 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm^{-1}) : 2925, 2854, 1629, 1589, 1489, 1250

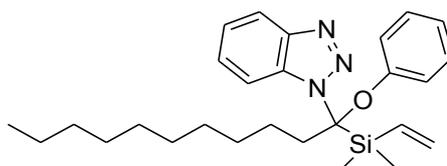
^1H NMR (CDCl_3): 0,21 (s, 3H, SiCH_3), 0,22 (s, 3H, SiCH_3), 0,87 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz), 1,1-1,5 (m, 16H), 1,77 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), 2,4-2,7 (m, 2H), 4,8-4,9 (m, 2H), 5,6-5,8 (m, 1H), 6,46 (d, 2H, 2 x CH Ph, $J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz), 6,8-7,0 (m, 3H, 3 x CH Ph), 7,2-7,3 (m, 2H, 2 x CH Bt), 7,5-7,6 (m, 1H, CH Bt), 8,0-8,1 (m, 1H, CH Bt)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 13,9 (CH_3), 22,4 (CH_2), 22,4 (CH_2), 23,5 (CH_2), 28,9 (CH_2), 29,0 (CH_2), 29,1 (CH_2), 29,2 (CH_2), 29,6 (CH_2), 31,6 (CH_2), 37,2 (CH_2), 95,9 (C_q), 113,2 (CH Bt), 114,1 ($\text{CH}_2=$), 119,5 (CH Bt), 120,6 (2 x CH Ph), 123,3 (CH Ph), 123,7 (CH Bt), 127,0 (CH Bt), 128,9 (2 x CH Ph), 133,2 (C_q Bt), 133,6 ($\text{CH}=\text{}$), 146,0 (C_q Bt), 155,0 (C_q Ph)

SMHR (ESI) $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{ONaSi}$ Calculé: 486, 2917

Trouvé: 486, 2926

1-(1-(diméthylvinylsilyl)-1-phénoxyundécyl)-1H-benzotriazole



5b

Rdt : 60% (3,0 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,39 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm^{-1}) : 2925, 2854, 1592, 1489, 1249, 926

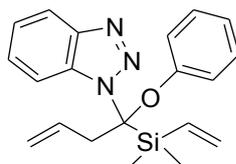
^1H NMR (CDCl_3) : 0,10 (s, 3H, SiCH_3), 0,19 (s, 3H, SiCH_3), 0,78 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz), 0,9-1,5 (m, 16H), 2,42 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 12,1$ Hz), 2,59 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 10,9$ Hz), 5,5-5,7 (m, 1H), 5,8-5,9 (m, 1H), 6,1-6,3 (m, 1H), 6,36 (d, 2H, 2 x CH Ph, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 6,8-7,0 (m, 3H, 3 x CH Ph), 7,1-7,3 (m, 2 x CH Bt), 7,5-7,6 (m, 1H, CH Bt), 7, 9-8,1 (m, 1H, CH Bt).

^{13}C NMR (CDCl_3): -2,8 (SiCH_3), -2,5 (SiCH_3), 14,1 (CH_3), 22,6 (CH_2), 23,6 (CH_2), 29,0 (CH_2), 29,2 (CH_2), 29,3 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,7 (CH_2), 31,8 (CH_2), 37,8 (CH_2), 95,8 (C_q), 113,5 (CH Bt), 119,7 (CH Bt), 120,6 (2 x CH Ph), 123,4 (CH Ph), 124,0 (CH Bt), 127,1 (CH Bt), 129,0 (2 x CH Ph), 133,3 (C_q Bt), 133,5 ($\text{CH}_2=$), 136,7 ($\text{CH}=\text{}$), 146,2 (C_q Bt), 155,5 (C_q Ph)

SMHR (ESI) : $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{ONaSi}$: Calculé : 472, 2760

Trouvé : 472, 2756

1-((Diméthylvinylsilyl)-1-phénoxybut-3-ényl)-1H-benzotriazole



5c

Rdt : 62% (3,1 mmol)

Solide blanc

Pf = 62-64 °C

Rf = 0,33 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3054, 2950, 1588, 1488, 1252

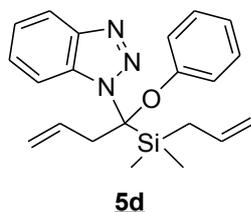
¹H NMR (CDCl₃): 0,26 (s, 3H, SiCH₃), 0,28 (s, 3H, SiCH₃), 3,28 (dd, 1H, CH₂=CHCH_aCH_b, J_{HH} = 15,2 Hz, J_{HH} = 7,3 Hz), 3,43 (dd, 1H, CH₂=CHCH_aCH_b, J_{HH} = 15,2 Hz, J_{HH} = 7,3 Hz), 4,9-5,0 (m, 2H), 5,6-5,8 (m, 2H), 5,9-6,3 (m, 2H), 6,45 (d, 2H, J_{HH} = 8,3 Hz, 2 CH Ph), 6,9-7,1 (m, 3H, 3 x CH Ph), 7,3-7,4 (m, 2 x CH Bt), 7,65-7,71 (m, 1H, CH Bt), 7,0-8,1 (m, 1H, CH Bt)

¹³C NMR (CDCl₃): -2,8 (SiCH₃), -2,5 (SiCH₃), 42,1 (CH₂), 94,7 (C_qOPh), 113,6 (CH Bt), 119,4 (CH₂=), 119,6 (CH Bt), 120,6 (2 x CH Ph), 123,5 (CH Ph), 124,0 (CH Bt), 127,1 (CH Bt), 129,0 (2 x CH Ph), 131,6 (CH=), 133,1 (C_q Bt), 133,8 (CH₂=), 136,4 (CH=), 146,0 (C_q Bt), 155,4 (C_q Ph)

SMHR (ESI) C₂₀H₂₃NaN₃OSi : Calculé: 372, 1508

Trouvé: 372, 1512

1-((Diméthylallylsilyl)-1-phénoxybut-3-ényl)-1*H*-benzotriazole



Rdt : 75% (3,7 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,36 (EP/AcOEt : 96/4)

IR (film, cm^{-1}) : 3076, 2959, 1629, 1588, 1488, 1250.

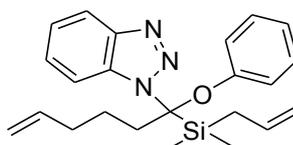
^1H NMR (CDCl_3): 0,21 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,78 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 3,34 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_a\text{CH}_b$, $J_{\text{HH}} = 15,3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz), 3,51 (dd, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_a\text{CH}_b$, $J_{\text{HH}} = 15,3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz), 4,7-5,1 (m, 4H); 5,5-5,8 (m, 2H), 6,3-6,5 (m, 2H, 2 x CH Ph), 6,8-7,2 (m, 3H, 3 x CH Ph), 7,2-7,3 (m, 2 x CH Bt), 7,6-7,7 (m, 1H, CH Bt), 7,9-8, 0 (m, 1H, 1 CH Bt)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22,3 (CH_2), 41,5 (CH_2), 94,8 (C_q), 113,4 (CH Bt), 114,2 ($\text{CH}_2=$), 119,3 ($\text{CH}_2=$), 119,4 (CH Bt), 120,5 (2 x CH Ph), 122,9 (CH Ph), 123,1 (CH Bt), 127,1 (CH Bt), 129,0 (2 x CH Ph); 132,6 ($\text{CH}=$), 133,3 (C_q Bt), 133,5 ($\text{CH}=$), 146,0 (C_q Bt), 158,1 (C_q Ph)

SMHR (ESI) $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NaN}_3\text{OSi}$: Calculé : 386, 1665

Trouvé : 386, 1674

1-(Diméthylallylsilyl)-1-phénoxyhex-5-ényl)-1H-benzotriazole



5e

Rdt : 58% (2,9 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,26 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm^{-1}) : 3075, 2957, 1629, 1595, 1250, 842, 694

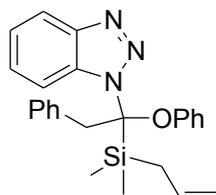
^1H NMR (CDCl_3): 0,20 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,1-1,6 (m, 2H), 1,81 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 2,0-2,2 (m, 2H), 2,8-3,1 (m, 2H), 4,8-5,0 (m, 4H); 5,5-5,9 (m, 2H), 6,51 (d, 2H, 2 x CH Ph, $J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz), 6,9-7,1 (m, 3H, 4 x CH Ph), 7,2-7,3 (m, 2 x CH Bt), 7,6-7,7 (m, 1H, CH Bt), 8,0-8,2 (m, 1H, CH Bt)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22,3 (CH_2), 22,8 (CH_2), 33,5 (CH_2), 36,8 (CH_2), 95,9 (C_q), 113,3 (CH Bt), 114,3 ($\text{CH}_2=$), 115,2 ($\text{CH}_2=$), 119,6 (CH Bt), 120,5 (2 x CH Ph), 123,4 (CH Ph), 123,9 (CH Bt), 127,1 (CH Bt), 129,0 (2 x CH Ph), 133,2 (C_q Bt), 133,6 ($\text{CH}=\text{C}$), 137,3 ($\text{CH}=\text{C}$), 146,0 (C_q Bt), 155,1 (C_q Ph)

SMHR (ESI) $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{ONaSi}$: Calculé : 414,1978

Trouvé : 414,1975

1-(1-(allyldiméthylsilyl)-1-phénoxy-2-phényl-éthyl)-1H-benzotriazole



5f

Rdt : 9% (0,1 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,31 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm^{-1}) : 3063, 2927, 1628, 1588, 1490, 1252, 753

^1H NMR (CDCl_3): 0,14 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,59 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz), 3,43 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 13,9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz), 3,68 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 13,9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz), 4,7-4,8 (m, 2H), 5,5-5,7 (m, 1H), 6,37 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz), 6,8-7,3 (m, 13H), 7,91 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9,4$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3): -0,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 25,2(CH_2), 48,0 (CH_2), 97,9 (C_q), 113,7 (CH Bt), 114,0 ($\text{CH}_2=$), 118,9 (CH Bt), 119,9 (2 CH Ph), 123,6 (CH Ph), 124,0 (CH Bt), 126,8 (CH Ph), 127,0 (CH Bt), 127,6 (2 CH Ph), 129,5 (2 CH Ph), 131,4 (2 CH Ph), 133,9 (C_q Bt), 134,0 ($\text{CH}=\text{}$), 134,9 (C_q Ph) 145,7 (C_q Bt), 156,3 (C_q Ph)

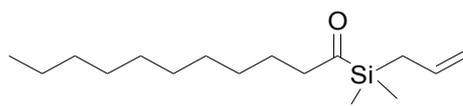
SMRH (ESI) $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{ONaSi}$: Calculé : 436, 1821

Trouvé : 436, 1822

Synthèse des acylsilanes 114a-114f : méthode générale

Dans un ballon sous argon contenant un dérivé du benzotriazole **5a** à **5f** (0,8 mmol, 1 éq.) est ajoutée une solution de FeCl₃ anhydre (78 mg, 0,48 mmol, 0,6éq.) dans l'acétone distillée (2 mL). Le mélange est agité jusqu'à disparition totale du produit de départ (suivi CCM, EP/AcOEt: 96/4, 45-75 minutes). Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur silice (élimination FeCl₃). Le solvant est évaporé puis le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ : 85/15) pour donner l'acylsilane **114a-114f**.

(Undécanoyl)diméthylallylsilane



114a

Rdt : 94% (0,75 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,28 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm⁻¹) : 2925, 2854, 1644, 1250

GC-MS (E.I.): 155, 142, 127, 99 (100), 75, 59

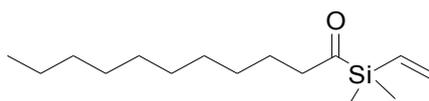
¹H NMR (CDCl₃): 0,21 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0,89 (t, 3H, CH₃, J_{HH} = 5,9 Hz), 1,1-1,4 (m, 14H), 1,50-1,61 (m, 2H), 1,71 (d, 2H, SiCH₂, J_{HH} = 8,1 Hz), 2,58 (t, 2H, CH₂CO, J_{HH} = 7,2 Hz), 4,9-5,0 (m, 2H), 5,6-5,8 (m, 1H)

¹³C NMR (CDCl₃): -5,3 (Si(CH₃)₂), 14,0 (CH₃), 21,1 (CH₂), 21,9 (CH₂), 22,6 (CH₂), 22,9 (CH₂), 25,4 (CH₂), 29,2 (CH₂), 29,4 (CH₂), 29,5 (CH₂), 31,8 (CH₂), 49,1 (CH₂CO), 114,1 (CH₂=), 133,9 (CH=), 246,6 (C=O)

SMHR (ESI) : $C_{16}H_{32}NaOSi$ Calculé : 291, 2120

Trouvé : 291, 2112

(Undécanoyl)diméthylvinylsilane



114b

Rdt : 95% (0,76 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,25 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm^{-1}) : 2927, 2855, 1639, 1252

GC-MS (E.I.): 254 (M^+), 141, 113, 85 (100), 75, 59

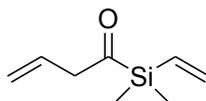
1H NMR ($CDCl_3$): 0,18 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0,88 (t, 3H, CH_3 , $J_{HH} = 6,3$ Hz), 1,1-1,4 (m, 14H),
1,50-1,59 (m, 2H, CH_2CH_2CO), 2,59 (t, 2H, CH_2CO , $J_{HH} = 7,3$ Hz), 5,60-
6,51 (m, 3H)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): -5,1 ($Si(CH_3)_2$), 14,1 (CH_3), 22,1 (CH_2), 22,8 (CH_2), 23,6 (CH_2), 29,3
(CH_2), 29,4 (CH_2), 29,5 (CH_2), 30,9 (CH_2), 31,8 (CH_2), 49,0 (CH_2),
134,6 ($CH_2=$), 137,2 ($CH=$), 246,9 ($C=O$)

SMHR (ESI) $C_{15}H_{30}NaOSi$: Calculé : 277, 1964

Trouvé : 277, 1958

But-3-énoyl(diméthylvinyl)silane



114c

Rdt : 35% (0,28 mmol)

Huile incolore

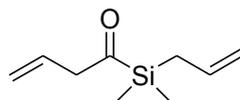
Rf = 0,4 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2925, 2854, 1638, 1249

^1H NMR (CDCl_3): 0,28 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3,36 (d, 2H, CH_2CO , $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz), 4,9-5,0 (m, 2H), 5,7- 5,9 (m, 2H), 6,0-6,2 (m, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 53,6 (CH_2), 115,6 ($\text{CH}_2=$), 119,2 ($\text{CH}_2=$), 134,5 ($\text{CH}=\text{}$), 137,3 ($\text{CH}=\text{}$), 245,2 ($\text{C}=\text{O}$)

But-3-énoyl(allyldiméthyl)silane



114d

Rdt : 25% (0,2 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,42 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2919, 2855, 1643, 1251

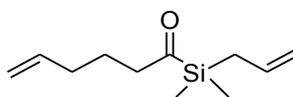
GC-MS (E.I.) : 168 (M^+), 153, 99 (100), 71, 59

^1H NMR (CDCl_3): 0,23 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,72 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz), 3,36 (dt, 2H,

$J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz}$), 4,9-5,2 (m, 4H), 5,6-5,7 (m, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,3 (CH_2Si), 53,8 (CH_2CO), 114,5 ($\text{CH}_2=$), 119,0 ($\text{CH}_2=$), 129,8 ($\text{CH}=\text{O}$), 133,0 ($\text{CH}=\text{O}$), 244,0 ($\text{C}=\text{O}$)

Hex-5-énoyl(allyldiméthyl)silane



114e

Rdt : 80% (0,64 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,35 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm^{-1}) : 2927, 2855, 1641, 1261

GC-MS (E.I.): 196, 115, 99 (100), 97, 81

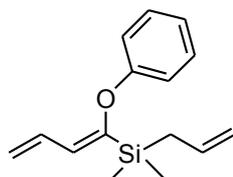
^1H NMR (CDCl_3): 0,16 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,45-1,60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1,66 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 7,8 \text{ Hz}$), 1,94 (q, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$), 2,53 (t, 2H, CH_2CO , $J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$), 4,8-5,0 (m, 4H), 5,5- 5,7 (m, 2H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,1 (CH_2), 21,3 (CH_2), 33,3 (CH_2), 48,4 (CH_2), 114,4 ($\text{CH}_2=$), 115,2 ($\text{CH}_2=$), 133,3 ($\text{CH}=\text{O}$), 138,4 ($\text{CH}=\text{O}$), 247,1 ($\text{C}=\text{O}$)

Synthèse du 1-phénoxybuta-1,3-diényl(allyldiméthyl)silane **116** et du 1-(allyldiméthylsilyl)-1-(1*H*-benzotriazol-1-yl)but-3-èn-1-ol **117**.

Dans un ballon sous argon contenant le dérivé du benzotriazole **5d** (0,27 mmol, 1 éq.) dans 2,5 mL d'acétonitrile à 0°C est ajouté le TiCl₄ (103 mg, 0,54 mmol, 2 éq.) Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante puis de l'eau est ajoutée (2 gouttes) et le mélange est encore agité jusqu'à disparition totale du produit de départ (suivi CCM, EP/AcOEt: 97/3, environ 5 heures). Le milieu réactionnel est ensuite traité par une solution saturée de NaHCO₃ (5 mL) puis extrait à l'éther (3 x 3 mL) et séché sur MgSO₄. Le solvant est évaporé puis le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ : 85/15) pour donner le 1-phénoxybuta-1,3-diényl(allyldiméthyl)silane **116** (rdt = 22%) et le 1-(allyldiméthylsilyl)-1-(1*H*-benzotriazol-1-yl)but-3-èn-1-ol. **117** (rdt = 19%).

1-Phénoxybuta-1,3-diényl(allyldiméthyl)silane



116

Rdt : 22% (0,06 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,31 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm⁻¹) : 2926, 2855, 1466, 1261, 1096, 699

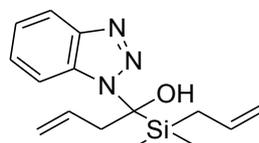
GC-MS (EI) : 244 (M⁺), 203, 167, 151 (100), 91

¹H NMR (CDCl₃): 0,01 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,52 (d, 2H, SiCH₂, J_{HH} = 8,5 Hz), 4,8-4,9 (m, 2H), 5,09 (dd, 1H, J_{HH} = 10,3 Hz, J_{HH} = 1,9 Hz), 5,29 (dd, 1H, J_{HH} = 17,2 Hz, J_{HH} = 1,9 Hz), 5,6-5,9 (m, 1H), 6,19 (d, 1H, J_{HH} = 10,3 Hz),

6,65 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 17,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz), 6,8-7,0 (m, 3H, 3 CH Ph),
7,1-7,3 (m, 2H, 2 CH Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22,9 (CH_2), 113,8 ($\text{CH}_2=$), 116,4 (2 x CH Ph), 118,2
($\text{CH}_2=$), 121,5 (CH Ph), 129,4 (2 x CH Ph), 129,8 ($\text{CH}=\text{C}$), 131,9
($\text{CH}=\text{COPh}$), 133,9 ($\text{CH}=\text{C}$), 158,1 (C_q Ph), 158,2 (COPh)

1-(Allyldiméthylsilyl)-1-(1H-benzotriazol-1-yl)but-3-èn-1-ol



117

Rdt : 19% (0,05 mmol)

Huile visqueuse incolore

Rf = 0,25 (EP/AcOEt : 96/4)

IR (film, cm^{-1}) : 3403, 3077, 2959, 1629, 1420, 1258, 1158, 822, 693

^1H NMR (CDCl_3): 0,12 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,69 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 2,74 (dd, 1H,
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_a\text{CH}_b$, $J_{\text{HH}} = 15,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz), 3,01 (dd, 1H,
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_a\text{CH}_b$, $J_{\text{HH}} = 15,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz), 4,6-5,0 (m, 4H), 5,3-
5,7 (m, 2H), 7,2-7,4 (m, 2 x CH Bt), 7,6-7,7 (m, 1H, CH Bt), 7,9-8,0 (m,
1H, CH Bt)

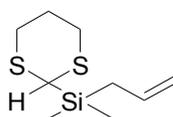
^{13}C NMR (CDCl_3): -2,5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 23,2 (SiCH_2), 40,6 (CH_2), 60,4 (C_q), 112,8 (CH Bt),
114,0 ($\text{CH}_2=$), 118,9 ($\text{CH}_2=$), 120,3 (CH Bt), 123,5 (CH Bt), 126,7 (CH
Bt), 133,1 ($\text{CH}=\text{C}$), 133,2 ($\text{CH}=\text{C}$), 137,1 (C_q Bt), 146,5 (C_q Bt)

Synthèse des dithianes

Synthèse du 2-(diméthylallylsilyl)-1,3-dithiane 105d

A une solution de 1,3-dithiane (500mg, 4,16 mmol, 1,0 éq.) dans 25 mL de THF est ajouté du *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane (1,66 mL, 1,0 éq.) à -20°C . Le mélange est agité à cette température pendant 30 minutes puis l'allyl(chloro)diméthylsilane est ajouté (0,641 mL, 1,0 éq.). L'agitation est maintenue 30 minutes à -20°C puis à température ambiante jusqu'à disparition de substrat de départ (suivi CCM, EP/AcOEt : 99/1). Une solution saturée en NaHCO_3 (10 mL) est ajoutée. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite par de l'éther (3 x 15 mL). Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt : 99/1) pour donner le 2-(diméthylallylsilyl)-1,3-dithiane **105d** (698 mg, rdt = 78%).

2-(Diméthylallylsilyl)-1,3-dithiane



105d

Rdt : 78% (3,2 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,27 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2956, 1635, 1424, 1251, 842

GC-MS (E.I.) : 218 (M^+), 177, 149 (100), 119, 99, 87

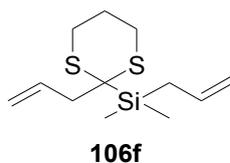
^1H NMR (CDCl_3): 0,09 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,63 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 1,9-2,2 (m, 2H), 2,6-2,9 (m, 4H), 3,69 (s, 1H), 4,8-4,9 (m, 2H), 5,6-5,9 (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 20,8 (SiCH_2), 26,0 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 30,8 (2 x CH_2 , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 32,8 (CH), 113,8 ($\text{CH}_2=$), 133,5 ($\text{CH}=\text{}$).

Synthèse du 2-(diméthylallylsilyl)-2-allyl-1,3-dithiane **106f**

A une solution de 2-(diméthylallylsilyl)-1,3-dithiane **105d** (3 mmol, 1,0 éq.) dans 70 mL de THF est ajouté du *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane (1,2 mL, 1,0 éq.) à 0°C. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1h30 puis le bromure d'allyle est ajouté (0,29 mL, 1,0 éq.). L'agitation est maintenue 12h à température ambiante puis une solution saturée en NaHCO_3 (20 mL) est ajoutée. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite par de l'éther (3 x 20 mL). Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 99/1) pour donner le 2-(diméthylallylsilyl)-2-allyl-1,3-dithiane **106** (689mg, rdt = 89%).

2-(Diméthylallylsilyl)-2-allyl-1,3-dithiane



Rdt = 89% (2,7 mmol)

Huile incolore

R_f = 0,25 (EP/AcOEt: 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 3075, 2954, 1629, 1422, 1248, 1029, 915, 825

GC-MS (E.I.): 258 (M^+), 217, 159 (100), 127, 121, 99, 59

^1H NMR (CDCl_3): 0,16 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,78 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 1,7-2,2 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2,45 (dt, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$, $J_{\text{HH}} = 10,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,7$ Hz), 3,0-3,2 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 4,8-4,9 (m, 2H), 5,0-5,2 (m, 2H), 5,6-5,8 (m, 1H), 5,9-6,1 (m, 1H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,1 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,0 (SiCH_2), 23,2 (2 x CH_2 , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 24,9 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 37,7 (C_q), 41,5 (CH_2), 113,8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 116,6 ($\text{CH}_2=$), 134,3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 136,4 ($\text{CH}=\text{}$)

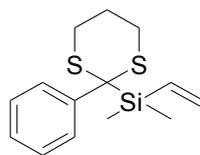
AE : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Si}$ M = 258,518 Calculé : C 55,75 ; H 8,58 ; S 24,81

Trouvé : C 56,14 ; H 8,53 ; S 25,01

Synthèse des dithianes silylés 106a à 106e : méthode générale

A une solution de 2-alkyl-1,3-dithiane (ou 2-phényl-1,3-dithiane) (4,95 mmol, 1,0 éq.) dans 50 mL de THF est ajouté du *n*-butyllithium 2,5M dans l'hexane (1,98 mL, 1,0 éq.) à -15°C . Le mélange est agité pendant 3h en laissant remonter la température du bain puis le chloroallyldiméthylsilane (ou le chlorodiméthylvinylsilane) est ajouté (4,95 mmol, 1,0 éq.). L'agitation est maintenue jusqu'à disparition du produit de départ (suivi CCM, EP/AcOEt : 99/1, 12-15 heures). Une solution saturée en NaHCO_3 (25 mL) est ajoutée, les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite par de l'éther (3 X 20 mL). Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 99/1) pour donner le dithiane silylé correspondant.

2-(Diméthylvinylsilyl)-2-phényl-1,3-dithiane



106a

Rdt : 89% (4,4 mmol)

Solide blanc (recristallisé dans l'éthanol)

Pf = 81 °C

Rf = 0,26 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (KBr, cm^{-1}) : 2945, 2897, 1590, 1477, 1417, 1244

GC-MS (E.I.): 280 (M^+), 195 (100), 163, 121, 85, 77

^1H NMR (CDCl_3) : 0,11 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,9-2,2 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2,41 (dt, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz), 2,76 (td, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz), 5,66 (dd, 1H, $J_{\text{trans}} = 18,6$ Hz, $J_{\text{gem}} = 5,3$ Hz), 6,09 (dd, 1H, $J_{\text{cis}} = 14,7$ Hz, $J_{\text{gem}} = 5,3$ Hz), 6,13 (dd, 1H, $J_{\text{trans}} = 18,6$ Hz, $J_{\text{cis}} = 5,3$ Hz), 7,18 (tt, 1H_{para}, $J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz), 7,35 (td, 2H_{méta}, $J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz), 7,89 (dt, 2 H_{ortho}, $J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz)

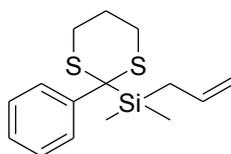
^{13}C NMR (CDCl_3): -5,9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 25,0 (3 x CH_2 , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 46,7 (C_q), 125,2 (CH Ph), 128,2 (2 CH Ph), 129,6 (2 x CH Ph), 134,3 ($\text{CH}_2=$), 134,4 ($\text{CH}=\text{}$), 140,0 (C_q Ph)

AE : $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Si}$ M = 280,52

Calculé : C 59,94 ; H 7,19

Trouvé : C 59,61 ; H 7,39

2-(Allyldiméthylsilyl)-2-phényl-1,3-dithiane



106b

Rdt : 94% (4,6 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,34 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2953, 2903, 1628, 1591, 1477, 1441, 1421, 1248

GC-MS (E.I.): 294 (M^+), 253, 195, 163, 135, 121 (100), 99, 77

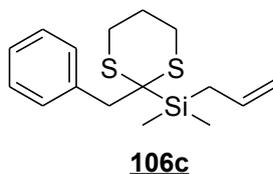
^1H NMR (CDCl_3): -0,02 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,56 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz), 1,8-2,0 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2,35 (dt, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,2$ Hz), 2,76 (td, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz), 4,73 (dd, 2H, $J_{\text{trans}} = 13,9$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1,2$ Hz), 5,5-5,8 (m, 1H), 7,21 (td, 1H_{para}, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz), 7,32 (dt, 2 H_{meta}, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz), 7,84 (dd, 2H_{ortho}, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz)

^{13}C NMR (CDCl_3): -6,2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 20,1 (SiCH_2), 25,0 (3 x CH_2 , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 47,3 (C_q), 114,0 ($\text{CH}_2=$), 125,3 (CH Ph), 128,3 (2 x CH Ph), 129,5 (2 x CH Ph), 134,0 (CH=), 140,2 (C_q Ph)

AE : $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Si}$ M = 294,093 Calculé: C 61,16 ; H 7,53

Trouvé : C 61,04 ; H 7,84

2-(Diméthylallylsilyl)-2-benzyl-1,3-dithiane



Rdt = 70% (3,5 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,31 (EP/AcOEt : 99/1)

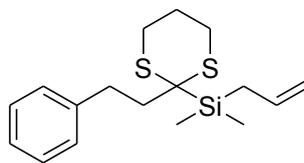
IR (film, cm^{-1}) : 3060, 2915, 1628, 1493, 1453, 1248

GC-MS (E.I.): 308 (M^+), 267, 217 (100), 209, 134, 99, 91

^1H NMR (CDCl_3): 0,10 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,69 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 1,8-2,0 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2,28 (dt, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 14,0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,8$ Hz), 2,6-2,8 (m, 2H), 3,35 (s, 2H, CH_2Ph), 4,8-4,9 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 5,7-5,9 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7,3-7,5 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 20,7 (SiCH_2), 24,0 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 24,1 (2 x SCH_2), 37,7 (C_q), 45,0 (CH_2), 113,8 ($\text{CH}_2=$), 126,7 (CH Ph), 127,8 (2 x CH Ph), 131,0 (2 x CH Ph), 134,5 ($\text{CH}=\text{}$), 138,6 (C_q)

2-(Diméthylallylsilyl)-2-phénethyl-1,3-dithiane



106d

Rdt = 75% (3,7 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,33 (EP/AcOEt: 99/1)

IR (film, cm^{-1}): 3061, 2948, 1628, 1495, 1454, 1249, 699

GC-MS (E.I.): 322 (M^+), 281, 223 (100), 191, 149, 115, 91

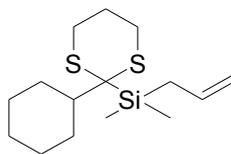
^1H NMR (CDCl_3): 0,14 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,74 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz), 1,8-2,0 (m, 2H), 2,2-2,4 (m, 2H), 2,61-2,8 (m, 4H), 2,87 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 12,8$ Hz), 4,8-4,9 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 5,6-5,8 (m, 1H, $\text{CH}=$), 7,0-7,1 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -4,9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,0 (SiCH_2), 23,0 (2 x SCH_2), 24,7 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 34,1 (CH_2), 38,3 (C_q), 39,5 (CH_2), 113,9 ($\text{CH}_2=$), 125,6 (CH Ph), 128,0 (2 x CH Ph), 128,2 (2 x CH Ph), 134,0 ($\text{CH}=$), 141,9 (C_q)

AE : $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Si}$, $M = 322,604$ Calculé : C 63,64 ; H 8,12 ; S 19,88

 Trouvé : C 63,29 ; H 8,10 ; S 20,22

2-(Diméthylallylsilyl)-2-cyclohexyl-1,3-dithiane



106e

Rdt = 72% (3,5 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,32 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2926, 2851, 1628, 1449, 1246, 824

GC-MS (E.I.): 300 (M^+), 259, 217, 201 (100)

^1H NMR (CDCl_3): 0,22 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,1-1,3 (m, 5H), 1,6-2,4 (m, 10H), 2,46 (dt, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 14,3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz), 2,96 (tt, 2H, SCH_2 , $J_{\text{HH}} = 12,5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3,0$ Hz), 4,8-4,9 (m, 2H), 5,7-5,9 (m, 1H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22,9 (SiCH_2), 23,8 (2 x SCH_2), 24,4 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 26,3 (CH_2), 27,4 (2 x CH_2), 31,1 (2 x CH_2), 43,8 (C_q), 45,6 (CH), 113,5 ($\text{CH}_2=$), 134,6 (CH=)

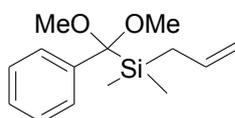
AE : $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Si}$, M = 300,59

Calculé : C 59,93 ; H 9,39

Trouvé : C 60,04 ; H 9,63

Synthèse de l'(allyldimethylsilyl)(phényl)(diméthoxy)méthane **112b**

A une solution du dithiane silylé **106b** (2 mmol, 1,0 éq.) dans le méthanol distillé (18 mL) est ajouté du NaHCO₃ solide (672 mg, 8 mmol) puis du bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène (1,72 g, 4 mmol). Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à disparition du dithiane de départ (45-75 minutes). Le mélange est ensuite versé dans une ampoule à décanter contenant 15 ml d'eau et 15 mL d'éther. Les deux phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite par 3 x 5 mL d'éther. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est purifié par distillation au four à boule (1 mm Hg, 85-95°C) pour donner le composé **112b** (250 mg, rdt = 50%).



112b

Huile jaune

R_f = 0, 20 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm⁻¹) : 3076, 2957, 1629, 1578, 1447, 1249, 1096, 823, 705

GC-MS (E.I.) : 250 (M⁺), 235, 151 (100), 150, 105, 103, 89, 77, 59

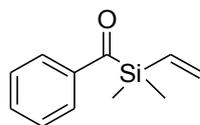
¹H NMR (CDCl₃) : -0,03 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,44 (d, 2H, SiCH₂, J_{HH} = 8,1 Hz), 3,27 (s, 6H, 2 x OMe), 4,7-4,8 (m, 2H, CH₂=), 5,52-5,64 (m, 1H, CH=), 7,1-7,8 (m, 5H, Ph)

¹³C NMR (CDCl₃) : -4,4 (Si(CH₃)₂), 21,7 (SiCH₂), 50,2 (2 x CH₃), 105,3 (C_q), 113,5 (CH₂=), 125,8 (2 x CH Ph), 127,8 (2 x CH Ph), 128,7 (CH Ph), 134,3 (CH=), 140,5 (C_q)

Synthèse des acylsilanes 108, 113, 114f-h, 120 : mode opératoire général

A une solution de dithiane silylé (0,67 mmol, 1,0 éq.) dans le méthanol distillé (3 mL) est ajouté du NaHCO₃ solide (225 mg, 2,68mmol) puis du bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène (576 mg, 1,34mmol). Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à disparition du dithiane de départ (45-75 minutes). Le mélange est ensuite versé dans une ampoule à décanter contenant 15 ml d'éther et 15 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 1M. Après agitation, les deux phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite par 3 x 5 mL d'éther. Les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 99/1).

(Benzoyl)(diméthylvinyl)silane



108

Rdt : 60% (0,4 mmol)

Huile jaune

Rf = 0,20 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm⁻¹) : 3053, 2966, 1629, 1615, 1577, 1446, 1250

GC-MS (E.I.): 190 (M⁺), 189 (100), 175, 105, 85, 77, 59

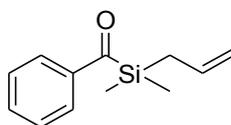
¹H NMR (CDCl₃): 0,44 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 5,89 (dd, 1H, =CH_aCH_b, J_{trans} = 20,0 Hz, J_{gem} = 3,5 Hz), 6,14 (dd, 1H, =CH_aCH_b, J_{cis} = 14,6 Hz, J_{gem} = 3,5 Hz), 6,39 (dd, 1H, SiCH=, J_{trans} = 20,0 Hz, J_{cis} = 14,6 Hz), 7,4-8,1 (m, 5H Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 127,4 (2 x CH Ph), 128,3 (2 x CH Ph), 132,5 (CH Ph),
134,1 ($\text{CH}_2=$), 135,5 (CH=), 141,0 (C_q Ph), 233,2 (C=O)

SMHR (ESI): $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ONaSi}$: Calculé 213,0712

Trouvé 213,0716

(benzoyl)(diméthylallyl)silane



113

Rdt : 62% (0,4 mmol)

Huile jaune

Rf = 0,6 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2957, 2826, 1629, 1447, 1249

GC-MS (E.I.) : 204 (M^+), 203 (100), 189, 135, 130, 99, 77, 59

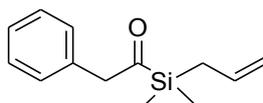
^1H NMR (CDCl_3): 0,18 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,67 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 4,6-4,8 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 5,5-5,6 (m, 1H, CH=), 7,1-7,9 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 22,1 (SiCH_2), 114,2 ($\text{CH}_2=$), 127,1 (2 x CH Ph), 128,3 (2 x CH Ph), 132,5 (CH Ph), 132,9 (CH=), 141,1 (C_q Ph), 234,0 (C=O)

SMHR (ESI): $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ONaSi}$: Calculé 227,0868

Trouvé 227,0870

(2-Phényléthanoyle)(diméthylallyl)silane



114f

Rdt = 75% (0,50 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,18 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2959, 1634, 1495, 1257, 838, 701

GC-MS (E.I.) : 218 (M^+), 149, 121, 99 (100), 91, 59

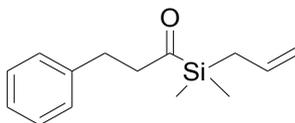
^1H NMR (CDCl_3) : 0,12 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,61 (dd, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0,9$ Hz), 3,85 (s, 2H, CH_2CO), 4,8-4,9 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 5,6-5,8 (m, 1H, $\text{CH}=\text{)$, 7,12 (d, 2H, 2 x CH Ph, $J_{\text{HH}}=6,9$ Hz), 7,2-7,3 (m, 3H Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3) : -4,7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,6 (SiCH_2), 56,2 (CH_2), 114,6 ($\text{CH}_2=$), 127,0 (CH Ph), 128,8 (2 x CH Ph), 130,1 (2 x CH Ph), 133,0 (C_q), 133,2 ($\text{CH}=\text{)$, 243,0 ($\text{C}=\text{O}$)

SMHR (ESI): $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ONaSi}$: Calculé 241,1025

Trouvé 241,1023

3-Phénylpropanoyle)(diméthylallyl)silane



114g

Rdt = 60% (0,4 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,22 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm^{-1}) : 2955, 1643, 1497, 1250, 825, 698

GC-MS (E.I.) : 232 (M^+), 141, 99, 91 (100), 75, 59

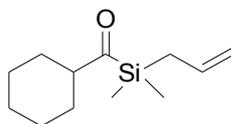
^1H NMR (CDCl_3): 0,29 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,78 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 2,9-3,0 (m, 4H), 4,9-5,0 (m, 2H, $\text{CH}_2=$) ; 5,7-5,9 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7,2-7,4 (m, 5H, Ph)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,0 (SiCH_2), 28,0 (CH_2), 50,8 (CH_2), 114,4 ($\text{CH}_2=$), 125,9 (CH Ph), 128,3 (2 x CH Ph), 128,5 (2 x CH Ph), 133,0 ($\text{CH}=\text{}$), 141,5 (C_q), 245,7 ($\text{C}=\text{O}$)

SMHR (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ONaSi}$: Calculé 255,1181

Trouvé 255,1175

(Cyclohexanylethanoyle)(diméthylallyl)silane



114h

Rdt = 88% (0,6 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,18 (EP/AcOEt : 99/1)

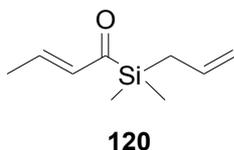
IR (film, cm^{-1}) : 2928, 1636, 1449, 1258, 822

GC-MS (E.I.): 210 (M^+), 127, 99 (100), 83, 73

^1H NMR (CDCl_3): 0,21 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,1-1,3 (m, 6H), 1,6-1,8 (m, 6H), 2,68 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 9,6$ Hz), 4,8-4,9 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 5, 6-5,8 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)

^{13}C NMR (CDCl_3): -4,6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,6 (SiCH_2), 25,6 (2 x CH_2), 26,0 (CH_2), 26,5 (2 x CH_2), 55,7 (CH), 114,2 ($\text{CH}_2=$), 133,3 ($\text{CH}=\text{O}$), 249,3 ($\text{C}=\text{O}$)

But-2-énoyl(allyldiméthyl)silane



Rdt : 30% (0,2 mmol)

Huile jaune

Rf = 0,20 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm^{-1}) : 2986, 1633, 1265, 738

^1H NMR (CDCl_3) : 0,18 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,67 (d, 2H, SiCH_2 , $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz), 1,88 (dd, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz), 4,7-4,9 (m, 2H), 5,5- 5,8 (m, 1H), 6,07 (d, 1H, $=\text{CHCO}$, $J_{\text{trans}} = 15,9$ Hz), 6,6-6,8 (m, 1H)

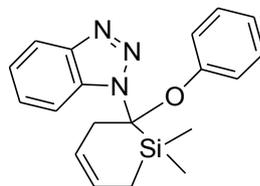
^{13}C NMR (CDCl_3) : -3,7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 21,4 (SiCH_2), 21,5 (CH_3), 113,8 ($\text{CH}_2=$), 133,5 ($\text{CH}=\text{O}$), 133,7 ($\text{CH}=\text{O}$), 144,2 ($\text{CH}=\text{O}$), 236,2 ($\text{C}=\text{O}$)

Chapitre 4 : Réactivité en métathèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes mono- et bis(insaturés)

Synthèse du 1-(1,1-diméthyl-2-phénoxy-1,2,3,6-tétrahydro-sil-2-yl)-1H-benzotriazole **125b**

Dans un «schlenk» sous argon équipé d'un réfrigérant est introduit le dérivé **5d** (200 mg, 0,55 mmol, 1,0 éq.). Le catalyseur de Grubbs II (10%, 51 mg, 0,06 mmol) dans le dichlorométhane

distillé (18 mL) est ajouté *via* une cannule. Le mélange est porté à reflux jusqu'à disparition du produit de départ (environ 5 heures, suivi CCM, EP/AcOEt : 96/4). Le mélange réactionnel est alors filtré sur silice, le solvant est évaporé sous vide puis le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 97/3) pour donner **125b** (151 mg, rdt = 82%).



125b

Solide blanc

Pf = 75-81 °C

Rf = 0,21 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3018, 2901, 1650, 1594, 1490, 1253.

¹H NMR (CDCl₃): 0,02 (s, 3H, SiCH₃), 0,14 (s, 3H, SiCH₃), 1,51 (dd, 2H, SiCH₂, J_{HH} = 3,4 Hz, J_{HH} = 1,5 Hz), 3,19 (dd, 2H, CH₂C(OPh)(Bt), J_{HH} = 2,6 Hz, J_{HH} = 1,5 Hz), 5,3-5,5 (m, 1H, CH=), 5,7-5,9 (m, 1H, CH=), 6,35 (d, 2H, 2 CH Ph, J_{HH} = 8,6 Hz), 6,9-7,1 (m, 3H, 3 CH Ph), 7,2-7,4 (m, 2H, 2 CH Bt), 7,85 (d, 1H, CH Bt, J_{HH} = 8,5 Hz), 8,07 (d, 1H, CH Bt, J_{HH} = 8,1 Hz)

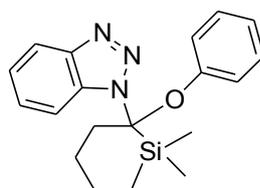
¹³C NMR (CDCl₃): -2,7 (SiCH₃), -2,4 (SiCH₃), 15,1(SiCH₂), 36,0 (CH₂), 92,1 (C_q), 113,0 (CH Bt), 120,0 (CH Bt), 120,8 (2 x CH Ph), 123,5 (CH=), 123,8 (CH Ph), 124,2 (CH Bt), 127,2 (CH Bt), 127,5 (CH=), 129,1 (2 x CH Ph), 132,3 (C_q Bt), 146,7 (C_q Bt), 155,6 (C_q Ph)

SMHR (ESI) C₁₉H₂₂N₃OSi Calculé 336,1532

Synthèse du 1-(1,1-diméthyl-2-phénoxy-sil-2-yl)-1H-benzotriazole 127

Le 1-(1,1-diméthyl-2-phénoxy-1,2,3,6-tétrahydro-sil-2-yl)-1H-benzotriazole **125b** (0,29 mmol, 1 éq., 100 mg) mis en solution dans du méthanol anhydre (6 mL) est placé sous hydrogène (1 atm). En présence de Pd/C 10% (10 mg). La solution est agitée 12h à température ambiante puis filtrée sur célite et le solvant est évaporé sous vide pour donner **127** avec un rendement de 98% (96 mg).

1-(1,1-Diméthyl-2-phénoxy-silinan-2-yl)-1H-benzotriazole



127

Huile visqueuse incolore

R_f = 0,21 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm⁻¹) : 3072, 2930, 1594, 1489, 1250

¹H NMR (CDCl₃): 0,12 (s, 3H, SiCH₃), 0,20 (s, 3H, SiCH₃), 0,7-1,8 (ma, 6H), 2,62 (t, 1H, J_{HH} = 14,5Hz), 2,81 (dd, 1H, J_{HH} = 21,8 Hz, J_{HH} = 14,5 Hz), 6,39 (d, 2H, 2 CH Ph, J_{HH} = 8,0 Hz), 6,8-7,1 (m, 3H, 3 CH Ph), 7,2-7,4 (m, 2H, 2 CH Bt); 7,85 (d, 1H, 1 CH Bt, J_{HH} = 5,8 Hz); 8,0-8,2 (M, 1H, 1 CH Bt)

¹³C NMR (CDCl₃): -3,6 (SiCH₃), -1,6 (SiCH₃), 13,8 (CH₂), 23,3 (CH₂), 24,2 (CH₂), 36,8 (CH₂) 94,2 (C_q), 113,4 (CH Bt), 115,7 (CH Bt), 119,6 (2 CH Ph), 123,2(CH Ph), 124,5 (CH Bt), 127,3 (CH Bt), 129,5 (2 CH Ph), 132,3

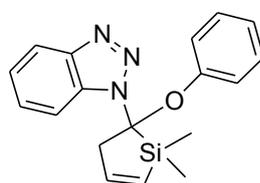
(C_q Bt), 146,5 (C_q Bt), 155,9 (C_q Ph)

SMHR (ESI) C₁₉H₂₃N₃ONaSi : Calculé : 360,1508

Trouvé : 360,1518

Synthèse du 1-(1,1-diméthyl-2-phénoxy-2,3-dihydro-1H-sil-2-yl)-1H-benzotriazole 125a

Dans un «schlenk» sous argon équipé d'un réfrigérant est introduit le dérivé **5c** (192 mg, 0,55 mmol, 1,0 éq.). Le catalyseur de Grubbs II (2%, 9,3 mg, 0,011 mmol) dans le toluène distillé (18 mL) est ajouté *via* une cannule. Le mélange est porté à 80°C et des ajouts de 2 % (9,3 mg, 0,011 mmol) de catalyseur sont effectués toutes les 2 heures jusqu'à disparition du substrat (7 ajouts, environ 24 heures, suivi CCM, EP/AcOEt : 96/4). Le mélange réactionnel est alors filtré sur silice, le solvant est évaporé sous vide puis le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt : 97/3) pour donner 141 mg du composé **125a** (Rdt = 80%)



125a

Rdt :80% (0,44 mmol)

Solide blanc

Pf = 77-80 °C

Rf = 0,25 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (CHCl₃, cm⁻¹) : 3019, 2962, 2400, 1591, 1490, 1261, 1216

¹H NMR (CDCl₃): 0,00 (s, 3H, SiCH₃), 0,62 (s, 3H, SiCH₃), 3,51 (ddd, 1H, CH_aCH_bCH=, J_{HH}= 18,3 Hz, J_{HH}= 2,8 Hz, J_{HH}= 1,9 Hz), 4,05 (dt, 1H, CH_aCH_bCH=,

$J_{\text{HH}} = 18,3 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz}$), 6,19 (dt, 1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 11,1 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1,9 \text{ Hz}$), 6,56 (d, 2H, 2 CH Ph, $J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$), 6,83 (dt, 1H, CH=, $J_{\text{HH}} = 11,1 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz}$), 6,97 (t, 1H, CH Ph, $J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$), 7,13 (t, 2 x CH Ph, $J_{\text{HH}} = 8,0 \text{ Hz}$), 7,3-7,5 (m, 2H, 2 x CH Bt), 7,80 (d, 1H, CH Bt, $J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$), 8,12 (d, 1H, CH Bt, $J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$)

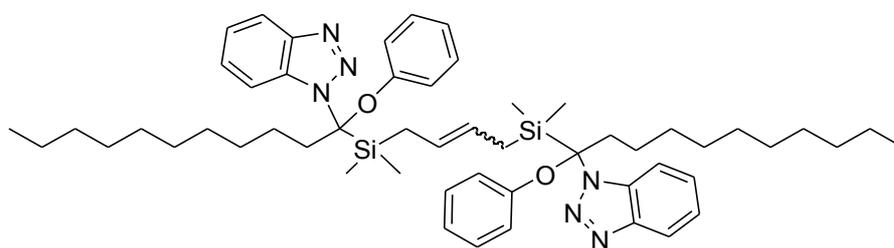
^{13}C NMR (CDCl_3): 1,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 41,2 (CH_2), 94,8 (C_q), 112,1 (CH Bt), 119,7 (2 x CH Ph), 120,8 (CH Bt), 123,0 (CH Ph), 124,1 (CH Bt), 127,3 (CH Bt), 128,6 (CH=), 129,6 (2 x CH Ph), 133,2 (C_q Bt), 146,8 (CH=), 147,0 (C_q Bt), 155,0 (C_q Ph)

SMHR (ESI) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NaN}_3\text{OSi}$: Calculé 344, 1195

Trouvé 344, 1190

Synthèse du 1-(1-((-4-((1-(1*H*-benzotriazol-1-yl)-1-phénoxyundécyl)diméthylsilyl)but-2-ényl)diméthylsilyl)-1-phénoxyundécyl)-1*H*-benzotriazole 131

Même mode opératoire que pour la synthèse du 1-(1,1-diméthyl-2-phénoxy-1,2,3,6-tétrahydro-sil-2-yl)-1*H*-benzotriazole avec 10% de catalyseur.



131

Rdt :52%(0,29 mmol), mélange (60/40) de stéréoisomères

Huile visqueuse incolore

IR (film, cm^{-1}) : 2926, 2855, 1590, 1489, 1251, 1216

Isomère majoritaire

Rf = 0,27 (EP/AcOEt : 96/4)

^1H NMR (CDCl_3): 0,20 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0,8-0,9 (m, 3H, CH_3), 1,1-1,7 (m, 18H, 9 x CH_2), 2,4-2,8 (m, 2H), 5,1-5,2 (m, 1H), 6,4-6,5 (m, 2H, 2 CH Ph), 6,8-7,1 (m, 4H, 4 CH Ph), 7,2-7,3 (m, 2H, 2 x CH Bt), 7,5-7,6 (m, 1H, CH Bt), 8,0-8,1 (m, 1H, CH Bt)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 14,1 (CH_3), 20,8 (CH_2), 22,6 (CH_2), 23,6 (CH_2), 29,0 (CH_2), 29,2 (CH_2), 29,3 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,7 (CH_2), 31,8 (CH_2), 37,3 (CH_2), 96,2 (C_q), 113,4 (CH Bt), 119,6 (CH Bt), 120,6 (2 x CH Ph), 123,4 (CH Ph), 123,9 (CH Bt), 124,7 (CH=), 127,1 (CH Bt), 129,1 (2 x CH Ph), 133,4 (C_q Bt), 146,1 (C_q Bt), 155,2 (C_q Ph).

Isomère minoritaire

Rf = 0,20 (EP/AcOEt : 96/4)

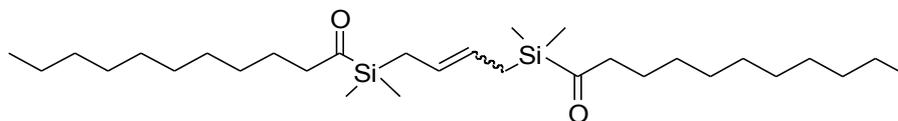
^1H NMR (CDCl_3) (données sélectionnées): 5,3-5,4 (m, 1H)

^{13}C NMR (CDCl_3) (données sélectionnées): -2,8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 123,4 (CH=)

SMHR (ESI) : $\text{C}_{54}\text{H}_{79}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_2$ Calculé: 899,5803

Trouvé : 899,5817

1,4-Bis[(2'-undécanoyldiméthylsilyl)]but-2-ène



132

Rdt : 95% (0,16 mmol), mélange (60/40) de stéréoisomères

Huile incolore

Rf = 0,25 (EP/AcOEt : 98/2)

IR (film, cm^{-1}) : 2927, 2855, 1639, 1467, 1258, 1053

Isomère majoritaire

^1H NMR (CDCl_3): 0,18 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0,87 (t, 3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz), 1,1-1,7 (m, 18H, 9 x CH_2), 2,5-2,7 (m, 2H), 5,2-5,3 (m, 1H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -5,3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 14,1 (CH_3), 14,8 (CH_2), 19,5 (CH_2), 22,1 (CH_2), 22,7 (CH_2), 29,3 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,6 (CH_2), 31,0 (CH_2), 31,8 (CH_2), 49,2 (CH_2), 124,1 ($\text{CH}=\text{}$), 247,6 ($\text{C}=\text{O}$)

Isomère minoritaire

^1H NMR (CDCl_3) (données sélectionnées) : 5,3-5,4 (m, 2H).

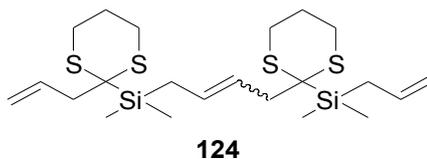
^{13}C NMR (CDCl_3) (données sélectionnées) : -4,8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 122,1 ($\text{CH}=\text{}$)

SMHR (ESI) : $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{NaO}_2\text{Si}_2$ Calculé : 277,1964

Trouvé : 277,1958

Synthèse du 2-(4-((2-allyl-1,3-dithian-2-yl)dimethylsilyl)but-2-enyl)-2-(allyldimethylsilyl)-1,3-dithiane 124

Même mode opératoire que pour le composé **125b** (0,12 mmol dans 1 mL de dichlorométhane)



Rdt : 85% (0,10 mmol), mélange des deux stéréoisomères

Huile incolore

R_f = 0,35 (EP/AcOEt : 99/1)

IR (film, cm⁻¹) : 3074, 2905, 1629, 1422, 1248, 1050, 839

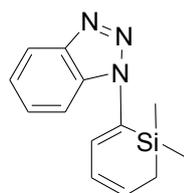
Mélange d'isomères

¹H NMR (CDCl₃): 0,19 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0,23 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,80 (d, 4H, 2 Si(CH₂)), 1,9-2,2 (m, 4H), 2,4-2,6 (m, 4H), 3,0-3,2 (m, 8H), 4,8-5,0 (m, 2H), 5,1-5,3 (m, 2H), 5,5-5,6 (m, 1H), 5,7-5,9 (m, 2H), 5,9-6,1 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃): -5,5 (SiCH₃), -5,1 (SiCH₃), 12,2 (SiCH₂), 21,0 (SiCH₂), 23,1 (2 CH₂), 23,3 (2 CH₂), 25,0 (CH₂), 25,5 (CH₂), 37,1 (CH₂), 37,8 (2 C_q), 41,5 (CH₂), 113,9 (CH₂=), 116,8 (CH₂=), 126,0 (CH=), 126,5 (CH=), 134,4 (CH=), 136,5 (CH=).

Synthèse du 1-(1,1-diméthyl-1,6-dihydrosil-2-yl)-1*H*-benzotriazole **126**

Dans un ballon sous argon surmonté d'un réfrigérant contenant le dérivé du benzotriazole **5d** (60 mg, 0,18 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de toluène est ajouté le trifluorométhanesulfonate d'Ytterbium (III) dihydraté (217 mg, 0,36 mmol, 2 éq.). Le mélange est porté à reflux jusqu'à conversion totale (suivi CCM, EP/AcOEt : 97/3, environ 4 heures). Le milieu réactionnel est ensuite traité par une solution saturée de NaHCO₃ (5 mL) puis extrait à l'éther (3 x 3 mL). Les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous vide puis le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 97/3) pour donner le 1-(1,1-diméthyl-1,6-dihydrosil-2-yl)-1*H*-benzotriazole **126** (14 mg, rdt = 36%).



126

Huile incolore

R_f = 0,35 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (CHCl₃, cm⁻¹) : 2926, 1592, 1452, 1260, 1041, 757

GC-MS (E.I.) : 241(M⁺), 212(100), 198, 119, 95

¹H NMR (CDCl₃) : 0,32 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,70 (d, 2H, SiCH₂, J_{HH} = 4,6 Hz), 5,9-6,1 (m, 2H, 2 x CH=), 6,95 (d, 1H, CH=, J_{HH} = 6,3 Hz), 7,2-7,5 (m, 2H, 2 CH Bt), 7,75 (d, 1H, CH Bt, J_{HH} = 8,4 Hz), 8,02 (d, 1H, CH Bt, J_{HH} = 8,3 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃) : -1,7 (Si(CH₃)₂), 15,9 (SiCH₂), 111,9 (CH Bt), 120,3 (CH Bt), 123,5 (CH=), 124,2 (CH Bt), 127,4 (CH=CBt), 127,6 (CH Bt), 129,3 (CH=),

131,4 (C_q Bt), 138,9 (C_q), 146,4 (C_q Bt)

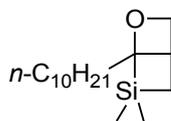
Chapitre 5 : REACTIVITE PHOTOCHEMIQUE

D'ALLYL(ACYL)SILANES

Synthèse des oxétanes

L'acylsilane **114a,g,h** (0,75 mmol) dans l'acétonitrile distillé et dégazé (15 mL) est irradié sous une lampe à 350 nm pendant 40 minutes puis le solvant est évaporé et le brut réactionnel est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice (Eluant EP/AcOEt : 97/3) pour donner l'oxétane **134a,b,c** correspondant.

1-décyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexane



134a

Rdt : 99% (0,74 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,28 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm⁻¹) : 2925, 2854, 1466, 1256, 1051, 840

GC-MS (I.C.): 286(M⁺ + NH₄⁺), 285, 255 (100), 92

¹H NMR (CDCl₃): 0,25 (s, 3H, Si(CH₃)), 0,49 (s, 3H, Si(CH₃)), 0,88 (t, 3H, J_{HH} = 6,5 Hz), 1,1–1,5 (m, 18H), 1,6–2,0 (m, 2H), 2,94–3,03(mult., 1H), 4,46 (dd, 1H,

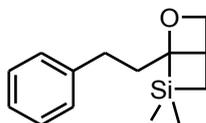
$J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 3,7 \text{ Hz}$), 5,08 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,4 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$).

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,0 (Si(CH₃)), -1,4 (Si(CH₃)), 14,1 (CH₃), 16,7 (CH₂), 22,7 (CH₂), 25,0 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,6 (CH₂), 29,7 (CH₂), 29,9(CH₂), 31,9 (CH₂), 35,9 (CH₂), 38,1 (CH₂), 42,9 (CH), 78, 8 (CH₂), 97,6 (C_q)

SMRH (ESI) C₁₆H₃₂ONaSi : Calculé 291,2120

Trouvé 291,2116

1-phénéthyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexane



134b

Rdt : 53% (0,40 mmol)

Huile incolore

Rf = 0,24 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm⁻¹) : 2926, 1496, 1260, 1031

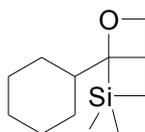
GC-MS (I.C.) 250(M⁺+NH₄⁺), 208, 92(100), 91, 52

^1H NMR (CDCl_3): 0,00 (s, 3H, Si(CH₃)), 0,46 (s, 3H, Si(CH₃)), 1,22 (d, 2H, SiCH₂, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$), 2,0–2,4 (m, 2H), 2,6–2,8(m, 2H), 3,0–3,1 (m, 1H), 4,53 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 3,8 \text{ Hz}$), 5,16 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$), 7,1–7,4 (m, 5H)

^{13}C NMR (CDCl_3): -3,0 (Si(CH₃)), -1,9 (Si(CH₃)), 16,7 (CH₂), 30,9 (CH₂), 38,0 (CH₂), 38,1 (CH), 78,8 (CH₂), 96,3(C_q), 125,7 (CH Ph), 128,3 (2 CH Ph), 128,7 (2

CH Ph), 142,3 (C_q).

1-cyclohexyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexane



134c

Rdt : 52%(0,39 mmol)

Huile incolore

R_f = 0,26 (EP/AcOEt : 97/3)

IR (film, cm⁻¹) : 2921, 1456, 1259, 1032

GC-MS (I.C.): 210(M⁺), 165, 152 , 127, 99 (100), 75

¹H NMR (CDCl₃): 0,30 (s, 3H, Si(CH₃)), 0,48 (s, 3H, Si(CH₃)), 0,9-1,2 (m, 8H), 1,5–1,9 (m, 5H), 2,06-3,15(mult., 1H), 4,43 (dd, 1H, J_{HH} = 6,3 Hz, J_{HH} = 3,4 Hz), 5,05 (dd, 1H, J_{HH} = J_{HH} = 6,3 Hz).

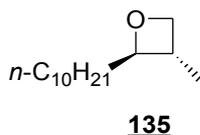
¹³C NMR (CDCl₃): -2,8 (Si(CH₃)), -0,4 (Si(CH₃)), 17,2 (CH₂), 26,2 (CH₂), 26,6 (CH₂), 26,7 (2 CH₂), 28,9 (CH₂), 36,2 (CH), 43,1 (CH), 79,3 (CH₂), 101,4 (C_q)

Synthèse du 2-décy-3-méthylxétane 135

A une solution de 1-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexane (50 mg, 0,19 mmol, 1 éq.) dans le THF (3 mL) est ajouté du TBAF .3H₂O(120 mg, 0,38 mmol, 2 éq.). Le milieu est agité jusqu'à conversion totale (Suivi CCM EP/AcOEt : 97/3) puis une solution de NH₄Cl est

ajoutée et l'agitation est maintenue pendant 5 minutes. Les phases sont ensuite séparées et la phase aqueuse est extraite par de l'éther (2 x 5 mL). Les phases organiques réunies sont séchées sur $MgSO_4$, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est purifié par chromatographie éclair sur gel de silice pour donner **135** (25 mg, rdt = 61%)

2-décyl-3-méthylloxétane



Rf = 0,33 (EP/AcOEt : 96/4)

IR (film, cm^{-1}) : 2926, 2855, 1467, 1042

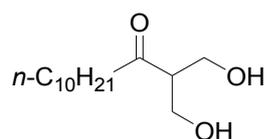
1H NMR ($CDCl_3$): 0,87 (t, 3H, $J_{HH} = 6,4$ Hz), 1,1–1,4 (m, 19H), 1,5-1,7 (m, 2H), 2,54-2,66(m, 1H), 4,15 (dd, $J_{HH} = 6,8$ Hz, $J_{HH} = -6,2$ Hz), 4,31 (m, 1H), 4,46 (dd, $J_{HH} = 6,8$ Hz, $J_{HH} = 6,3$ Hz)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): 14,3 (CH_3), 16,2 (CH_3), 22,8 (CH_2), 24,4 (CH_2), 29,3 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,5 (CH_2), 29,6 (CH_3), 29,7 (CH_2), 29,8 (2 CH_2), 37,3 (CH), 75,8 (CH_2), 91,7 (CH)

Synthèse de la 1-hydroxy-2-(hydroxyméthyl)tridécan-3-one 137

A une solution de 1-décyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexane (50 mg, 0,19 mmol, 1 éq.) dans le DMF (1 mL) est ajoutée une solution de peroxyde d'hydrogène à 30% (12 eq.) et du KF (4 éq.) Le milieu est agité à 60°C pendant 7 heures. Le mélange est ensuite refroidi, versé dans 20 mL d'eau et extrait à l'éther (5 X 10 mL). Les phases organiques sont réunies puis lavées avec une solution de NaHSO₃ à 10% et une solution saturée de NaHCO₃. Le solvant est ensuite évaporé sous vide pour donner la 1-hydroxy-2-(hydroxyméthyl)tridécan-3-one avec un rendement quantitatif (44 mg, rdt = 95%).

1-Hydroxy-2-(hydroxyméthyl)tridécan-3-one



137

Solide blanc

Pf = 50-55°C

IR (CHCl₃, cm⁻¹) : 3520, 2931, 2854, 1722, 1447, 1260

¹H NMR (CDCl₃): 0,87 (t, 3H, J_{HH} = 6,4 Hz), 1,1-1,4 (m, 16H), 1,5-1,7 (m, 2H), 2,56 (t, 1H, J_{HH} = 7,4 Hz), 3,99 (mult., 4H).

¹³C NMR (CDCl₃): 14,2 (CH₃), 22,8 (CH₂), 23,5 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,4 (CH₂), 29,5 (CH₂), 29,6 (CH₂), 29,7 (CH₂), 32,0 (CH₂), 42,4 (CH₂), 54,6 (CH), 62,7 (2 CH₂), 213,6 (C=O)

REFERENCES

REFERENCES

- 1: Colvin, E., *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth **1981**
- 2: Brook, A.G.; Mauris, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 971
- 3: Bonini, B.F.; Comes-Franchini, M.; Fochi, M.; Mazzanti, G.; Nanni, C.; Ricci, A. *Tetrahedron* **1998**, *39*, 6737
- 4: Brigaud, T.; Doussot, P.; Portella, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2117
- 5: Bouillon, J.-P.; Portella, C. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1571
- 6: Bouillon, J.-P.; Saleur, D.; Portella, C. *Synthesis* **2000**, 843
- 7: Saleur, D.; Bouillon, J.-P.; Portella, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 321
- 8: Bouillon, J.-P.; Portella, C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *37*, 6595
- 9: Bouillon, J.-P.; Huguenot, F.; Portella, C. *Synthesis* **2002**, 552
- 10: Page, P.C.B.; McKenzie, M.J.; Klair S.S.; Rosenthal, S. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* **1998**, *2*, 1599
- 11: Page, P.C.B.; McKenzie, M.J. *Science of Synthesis, Product Subclass 25: Acylsilanes* **2002**, 513
- 12: Capperucci, A.; Degl'Innocenti, A.; Faggi, C.; Ricci, A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3612
- 13: Yamamoto, K.; Suzuki, S.; Tsuji, J. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1653
- 14: Brook, A.G.; Duff, J.M.; Jones, P.F.; Davis N.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *12*, 431
- 15: Corey, E.J.; Seebach, D.; Freedman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *12*, 434
- 16: Katritzky, A.R.; Zuoquan, H.L.Z.; Lie, Z. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7551
- 17: Linderman, R.J.; Suhr, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1689
- 18: Brook, A.G. *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 96
- 19: Degl'Innocenti, A.; Walton, D.R.M.; Seconi, G.; Pirazzini, G.; Ricci, A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3927
- 20: Aoyama, T.; Shioiri, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2005
- 21: Miller, J.A.; Zweifel, G. *Synthesis* **1981**, 288
- 22: Soderquist, J.A. *Organic Syntheses* **1993**, *8*, 19
- 23: Yoshida, J-I; Matsunaga, S-I; Ischichi, Y; Maekawa, T; Isoe, S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1307
- 24: Seyferth, D.; Weinstein, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5534
- 25: Plantier-Royon, R.; Portella, C. *Synlett* **1994**, 527
- 26: Gérard, S.; Plantier-Royon, R.; Nuzillard, J.-M.; Portella, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9791
- 27: Brook, A.G.; Pierce, J.B. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2566
- 28: Brook, A.G.; Kucera, H.W. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 263
- 29: Mandai, T.; Yamaguchi, M.; Nakayama, Y.; Otera, J.; Kawada, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2675
- 30: Chuang, T.-H.; Fang, J.-M.; Jiaang, W.-T.; Tsai, Y.-M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1794
- 31: Ohshita, J.; Masaoka, S.; Ishikawa, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2198
- 32: Brook, A.G.; Peddle, J.D. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2351
- 33: Ohshita, J.; Tokunaga, Y.; Sakurai, H.; Kunai, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6080
- 34: Wilson, S.R.; Haque, M.S.; Misra, R.N. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 747
- 35: Tsai, Y.M.; Nieh, H.C.; Cherng, C.D. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7010
- 36: Bonini, B.F.; Comes-Franchini, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A.; Zani, R.F.P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9227
- 37: Bouillon, J.-P.; Capperucci, A.; Portella, C.; Degl'Innocenti, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 87

- 38: Tsai, Y.M.; Tang, K.H.; Jiaang, W.T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1303
- 39: Curran D.P.; Jiaang, W.J.; Palovich, M.; Tsai, Y.M. *Synlett* **1993**, 403
- 40: Reich, H.J.; Holtan, R.C.; Bolm, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5609
- 41: Saleur, D.; Bouillon, J.-P.; Portella, C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4543
- 42: Linghu, X.; Nicewicz, D.A.; Johnson, J.S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2957
- 43: Saleur, D.; Bouillon, J.-P.; Portella, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6535
- 44: Ivin, K.; Mol, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization; Academic Press: London* **1997**
- 45: Mortreux, A.; Blanchard, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 786
- 46: Hérisson, J. L. ; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *94*, 161
- 47: Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **2003**, *42*, 4592
- 48: Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413
- 49: Okada, A.; Ohshima, T.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8023
- 50: Daly, A.M.; Aggarwal, V.K. *Chem. Commun.* **2002**, 2490
- 51: Jung, M.E. *Synlett* **1999**, *SI*, 843
- 52: Louie, J.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **2002**, *21*, 2153
- 53: Arisawa, M.; Theeraladanon, C.; Nishida, A.; Nakagawa, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8029
- 54: Theeraladanon, C.; Arisawa, M.; Nishida, A.; Nakagawa, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3017
- 55: Berglund, M.; Andersson, C.; Larsson, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 61
- 56: Crowe, W.E.; Goldberg, D.R.; Zhang, Z.J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2117
- 57: Adam, J.-M.; De Fays, L.; Laguerre, M.; Ghosez, L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7325
- 58: Fridman, R.A ; Nosakova, S.M.; Kriokov, J.B.; Bashkirov, A.N.; Nametkin, N.S.; Vdovin V.M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 2100
- 59: Fridman, R.A ; Nosakova, S.M.; Liberov, L.G.; Bashkirov, A.N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 678
- 60: Marciniak, B.; Gulinski, J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 349
- 61: Marciniak, B.; Gulinski, J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, C19
- 62: Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Gulinski, J.; Rzejak, L. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 273
- 63: Marciniak, B.; Foltynowicz, Z. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 15
- 64: Marciniak, B.; Foltynowicz, Z.; Pietraszuk, C. *J. Mol. Cat.* **1991**, *65*, 113
- 65: Marciniak, B.; Pietraszuk, C. ; Foltynowicz, Z. *J. Mol. Cat.* **1992**, *76*, 307
- 66: Marciniak, B.; Pietraszuk, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 163
- 67: Marciniak, B.; Foltynowicz, Z. ; Pietraszuk, C.; Gulinski, J.; Maciejewski, H. *J. Mol. Cat.* **1994**, *90*, 213
- 68: Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Nakano, M.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 703
- 69: Marciniak, B.; Pietraszuk, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2003
- 70: Mise, T.; Takaguchi, Y.; Umemiya, T. ; Shimizu, S. ; Wakatsuki, Y. *Chem. Commun.* **1998**, 699
- 71: Pietraszuk, C.; Marciniak, B.; Fischer, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 913
- 72: Marciniak, B. ; Kujawa, M. ; Pietraszuk, C. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 671
- 73: Kujawa-Welten, M.; Pietraszuk, C.; Marciniak, B. *Organometallics* **2002**, *21*, 840
- 74: Pietraszuk, C.; Marciniak, B. ; Fischer, H. *Tetrahedron Lett* **2003**, *44*, 7121
- 75: Pietraszuk, C.; Fischer, H.; Rogalski, S.; Marciniak, B. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5912
- 76: Jankowska, M. ; Shuvalova, O. ; Bepalova, N. ; Majchrzak, M. ; Marciniak, B. *J.*

- Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4492
- 77: Pietraszuk, C. ; Rogalski, S. ; Majchrzak, M. ; Marciniak, B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5476
- 78: Wells, C.H.J., *Introduction to Molecular Photochemistry, Chapman et Hall. London* **1972**
- 79: Coxon, J.M.; Halton, B., *Organic Photochemistry second edition, Cambridge University Press* **1987**
- 80: Büchi, G.; Inman, C.G.; Lipinski, E.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327
- 81: Brook, A.G.; Duff, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 454
- 82: Brook, A.G.; Kucera, H.W.; Pearce, R. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1618
- 83: Brook, A.G.; Pearce, R.; Pierce, J.B. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1622
- 84: Brook, A.G.; Pierce, J.B.; Duff, J.M. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2874
- 85: Brook, A.G.; Dillon, P.J.; Pearce, R. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 133
- 86: Scheller, M.E.; Frei, B. *Helv. Chim. Act.* **1984**, *67*, 1734
- 87: Scheller, M.E.; Iwasaki, G.; Frei, B. *Helv. Chim. Act.* **1986**, *69*, 1378
- 88: Scheller, M.E.; Frei, B. *Helv. Chim. Act.* **1990**, *73*, 922
- 89: Scheller, M.E.; Frei, B. *Helv. Chim. Act.* **1992**, *75*, 69
- 90: Svarovsky, S.A.; Taraban, M.B.; Barchi J. *J. Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3155
- 91: Hammaecher, C.; Ouzzane, I.; Portella, C.; Bouillon, J.P. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 657
- 92: Ricci, A.; Degl'Innocenti, A. *Synthesis* **1989**, 647
- 93: Bulman-Page, P.C.; Klair, S.S.; Rosenthal, S. *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 147
- 94: Cirillo, P.F.; Panek, J.S. *Org. Prep. Proc* **1992**, *24*, 555
- 95: Patrocínio, A.F.; Moran, P.J.S. *J. Brazilian Chem. Soc.* **2001**, *12*, 7
- 96: Dunogues, J.; Ekonya, A.; Calas, R.; Picard, J. P.; Duffaut, N. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, C39
- 97: Dunogues, J.; Bolourtchian, M.; Calas, R.; Duffaut, N.; Picard, J. P. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 139
- 98: Kang, J.; Lee, J. H.; Kim, K. S.; Jeong, J. U.; Pyun, C. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3261
- 99: Bonini, B.F.; Comes-Franchini, M.; Mazzanti, G.; Passamonti, U.; Ricci, A.; Zani, P. *Synthesis* **1995**, 92
- 100: Bonini, B.F.; Comes-Franchini, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A.; Sala, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7242
- 101: Bonini, B.F.; Comes-Franchini, M.; Fochi, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A. *Synlett* **1999**, 486
- 102: Bonini, B.F.; Comes-Franchini, M.; Fochi, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A.; Varchi, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6473
- 103: Chuang, T.H.; Fang, J.M.; Jiaang, W.T.; Tsai, Y.M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1794
- 104: Plantier-Royon, R.; Portella, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6113
- 105: Chanteau, F.; Plantier-Royon, R.; Portella, C. *Synlett* **2004**, 512
- 106: Ouzzane, I. rapport de DEA, *Exploration d'une nouvelle méthode de synthèse d'acylsilanes via l'oléfination de Peterson*, **2003**
- 107: Bartoli, G.; Bosco, M.; Dalpozzo, R.; Marcantoni, E. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *31*, 6935
- 108: Murakami, M.; Amii, H.; Takizawa, N.; Ito, Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 4223
- 109: Nakada, M.; Nakamura, S.; Kobayashi, S.; Ohno, M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4929
- 110: Suda, K.; Watanabe, J.; Takanami, T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1355
- 111: Gröbel, B.-T.; Seebach, D. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 852
- 112: Peterson, D. J. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1717
- 113: Mukaiyama, T.; Kamio, K.; Kobayashi, S.; Takei, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1972**, *45*, 3723
- 114: Ogura, K.; Iihama, T.; Kiuchi, S.; Kajiki, T.; Koshikawa, O.; Takahashi, K.; Iida, H. *J.*

- Org. Chem.* **1986**, *51*, 700
- 115: Dieter, R. K.; Fishpaugh, J. R. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2031
- 116: Satoh, T.; Taguchi, D.; Suzuki, C.; Fujisawa, S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 493
- 117: Yamamoto, I.; Tanaka, S.; Fujimoto, T.; Ohta, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 747
- 118: Yamasaki, T.; Wada, Y.; Tanimoto, S.; Okano, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1977**, *50*, 1094
- 119: Yoshida, J.; Itoh, M.; Matsunaga, S.; Isoe, S. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4877
- 120: Hodgson, D.M.; Comina, P.J.; Drew, M.G.B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, 2279
- 121: Jankowski, P.; Plesniak, K.; Wicha, J. *Org.Lett.* **2003**, *5*, 2789
- 122: Bhat, N. G.; Tamm, A.; Gorena, A., *Synlett* **2004**
- 123: Aucagne, V.; Tatibouët, A. ; Rollin, P. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1817
- 124: Wu, Y.; Shen, X.; Huang, J.H.; Tang, C.J.; Liu, H.H.; Hu, Q. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6443
- 125: Huang, C.H.; Chang, S.Y.; Wang, N.S.; Tsai, Y.M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8983
- 126: Katritzky, A.R.; Wang, Z.; Lang, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 486
- 127: Tang, K.H.; Liao, F.Y.; Tsai, T.M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2037
- 128: Tongco, E.C.; Wang, Q.; Prakash, G.K.S. *Synthetic Communications* **1997**, *27*, 2117
- 129: Gröbel, B.T.; Seebach, D. *Synthesis* **1977**, 357
- 130: WU, Y.; Shen, X.; Huang, J.H.; Tang, C.J.; Liu, H.H.; Hu, Q. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6443
- 131: Stork, G.; Zhao, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 287
- 132: Langille, N.F.; Dakin, L.A.; Panek, J.S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 575
- 133: Balogh, M.; Cornelis, A.; Laszlo, P. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3313
- 134: Patrocínio, A.F.; Moran, P.J.S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 220
- 135: Suda, K.; Watanabe, J.I.; Takanami, T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1355
- 136: Epling, G.A.; Wang, Q. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *40*, 5909
- 137: Hajipour, A.R.; Zarei, A.; Khazdooz, L.; Ruoho, A.E. *Synthesis* **2006**, 1480
- 138: Bandgar, B.P.; Kasture, S.P. *Green Chem.* **2000**, *2*, 154
- 139: Desai, U.V.; Pore, D.M.; Tamhankar, B.V.; Jadhav, S.A.; Wadgaonkar, P.P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8559
- 140: Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Hassani, H.; Sobhani, S. *Synthetic Communications* **2004**, *34*, 1967
- 141: Kamal, A.; Reddy, P.S.M.M.; Rajeshwar Reddy, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2857
- 142: Chavan, S.P.; Soni, P.B.; Kale, R.R.; Pasupathy, K. *Synthetic Communications* **2003**, *33*, 879
- 143: Wakharkar, R.D.; Mahajan, V.A.; Shinde, P.D.; Barhate, N.B.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6031
- 144: Khan, A.T.; Mandal, E.; Sahu, P.R. *Synlett* **2003**, 377
- 145: Katritzky, A.R.; Rachwal, S.; Rachwal, B. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6022
- 146: Ellison, R.A.; Lukenbach, E.R.; Chiu, C.W. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *16*, 499
- 147: Marvin, L.L.; John, J.S. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3505
- 148: Ho, P.T. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1623
- 149: Chun, J.; He, L.L.; Byun, H.S., Robert, B. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7634
- 150: Katritzky, A.R.; Huang, Z.; Fang, Y.; Prakash, I. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2124
- 151: Katritzky, A.R.; Long, Q.H.; Lue, P.; Jozwiak, A. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 8153
- 152: Katritzky, A.R.; Fan, W.Q.; Black, M.; Pernak, J. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 547
- 153: Koepler, O.; Laschat, S.; Baro, A.; Fischer, P.; Miehlisch, B.; Hotfilder, M ; Le Viseur, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3611
- 154: Cong, X.; Hu, F.; Liu, K.G.; Liao, Q.J.; Yao, Z.J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4514

- 155: Ford, K.L.; Roskamp, E.J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4142
156: Sarmah, P.; Barua, N.C. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *35*, 4703
157: Sen, S.E.; Roach, S.L.; Boggs, J.K.; Ewing, G.J.; Margrath, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6684
158: Katritzky, A.R.; Perumal, S.; Savage, G.P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 921
159: Heatcock, C.H.; Lampe, J. *J. Org. Chem* **1983**, *48*, 4330
160: Spagnol, G.; Heck, M.P.; Nolan, S.P.; Mioskowski, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1767
161: Bouzbouz, S.; De Lemos, E.; Cossy, J. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 627
162: Jih, R.H.; Taekyo, L.; Bryant, A.G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1992**, 3219
163: Tamao, K.; Ishida, N.; Kumada, M. *Organometallics* **1983**, *2*, 1694
164: Graeme, R.J.; Landais, Y. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7599
165: Howard A.J.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 982
166: Brook, A.G. *Intra-Science Chem. Rept.* **1973**, *7*, 131
167: Furth, B.; Daccord, G.; Kossanyi, J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *48*, 4259
168: Yang, N.C.; Nussin, M.; Coulson D.R. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *20*, 1525

Résumé

Les acylsilanes sont les composés «acyl-métal» présentant la chimie la plus diversifiée. Cette thèse porte d'une part sur de nouvelles synthèses (méthodes et produits) d'acylsilanes, d'autre part sur l'étude de leur réactivité. Plus particulièrement, des allyl- et vinyl(acyl)silanes et des bis(acylsilanes) à silicium internes étaient ciblés.

Une synthèse basée sur l'hydrolyse d'éthers d'énol ou d'énethiol C-silylés s'est révélée peu performante pour des bis(acylsilanes), mais apporte une contribution originale à la panoplie des méthodes de synthèse d'acylsilanes.

Deux méthodes ont été étudiées pour la synthèse d'allyl- et vinyl(acyl)silanes. Une séquence silylation/déthiocétalisation du 2-phényl-[1,3]-dithiane a permis de préparer les allyl- et vinyl(benzoyl)silanes, et la méthode a été étendue à d'autres allyl(acyl)silanes. Une séquence silylation/alkylation du 1-phénoxyéthyl-1*H*-benzotriazole a conduit efficacement aux allyl- et vinyl(acyl)silanes à longue chaîne alkyle.

Les allyl- et vinyl(acyl)silanes se sont révélés peu réactifs en métathèse. Cependant la métathèse cyclisante appliquée aux dérivés bis(insaturés) du benzotriazole a donné des intermédiaires cycliques avec de très bons rendements. La métathèse croisée appliquée à un allylsilane dérivé du benzotriazole a permis d'obtenir, après hydrolyse, le bis(acylsilane) correspondant.

Les allyl(diméthyl)(acyl)silanes présentent une réactivité photochimique inédite comparée à celle des acyl(trialkyl)silanes. Les allyl(acyl)silanes donnent, par réaction de Paternò-Büchi intramoléculaire totalement régiosélective, des 1-alkyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexanes, un nouveau type de structure bicyclique.

Abstract

Acylsilanes are «acyl-metal» compounds having the most varied chemistry. This PhD concerns, on the one hand, new synthesis (methods and products) of acylsilanes, on the other hand the study of their reactivity.

A method of synthesis based on the hydrolysis of C-silyl enol or enethiol ethers proved to be inappropriate for the preparation of bis(acylsilanes), but provided an original contribution to the array of the acylsilanes synthetic methods.

The synthesis of allyl- and vinyl(acyl)silanes and allyl- and vinyl(aryl)silanes was performed from two types of precursors. Allyl- and vinyl(benzoyl)silanes were prepared by a sequence of silylation/dithioketalisation of 2-phenyl-[1,3]-dithiane and the methodology was extended to aliphatic allyl(acyl)silanes. A sequence silylation/alkylation applied to 1-phénoxyéthyl-1*H*-benzotriazole led to allyl- and vinyl(acyl)silanes bearing a long alkyl chain in satisfactory yields.

Allyl- and vinyl(acyl)silanes proved to have a poor reactivity in metathesis whatever the Grubbs catalyst used. However ring closing metathesis applied to bis(unsaturated) benzotriazole derivatives led to cyclic intermediates in very good yields. Cross-metathesis applied to an allylsilane derived from benzotriazole led, after deprotection, to the expected bis(acylsilane).

Allyl(dimethyl)(acyl)silanes exhibited an unexpected reactivity compared with the usual reactivity of acyl(trialkyl)silanes. UV irradiation of allyl(acyl)silanes gave 1-alkyl-2,2-diméthyl-6-oxa-2-sila-bicyclo[2.2.0]hexanes, a new type of bicyclic structure, by a totally regioselective intramolecular Paternò-Büchi reaction.