

Réactivité du 3,3-bis(triméthylsilyl)propène vis-à-vis des ions iminium issus d'amines secondaires. Accès stéréosélectif à des (*E*)- β -aminovinylsilanes

Bruno Princet, Hélène Gardès-Gariglio, Jacques Pornet *

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

Reçu le 14 février 2000; accepté le 29 mars 2000

Résumé

The 3,3-bis(trimethylsilyl)propene reacts with iminium ions generated in situ from secondary amines by an aminomethylation–desilylation process, leading to (*E*)- β -aminovinylsilanes. When a secondary amine with two secondary groups is used, the reaction fails, the steric hindrance probably inhibiting the reaction.

Résumé

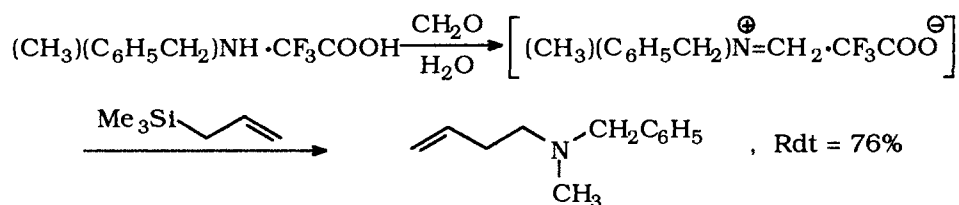
Le 3,3-bis(triméthylsilyl)propène réagit avec les ions iminium générés in situ à partir d'amines secondaires par un processus d'aminométhylation–désilylation, conduisant ainsi à des (*E*)- β -aminovinylsilanes. Avec une amine secondaire possédant deux groupes secondaires, la réaction n'a pas lieu, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique. © 2000 Elsevier Science S.A. Tous droits réservés.

Mots-clé: 3,3-Bis(triméthylsilyl)propène; Secondary amines; (*E*)- β -Aminovinylsilanes; Aminomethylation–desilylation

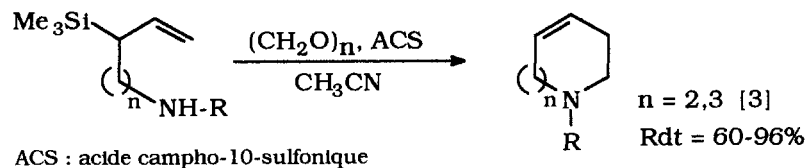
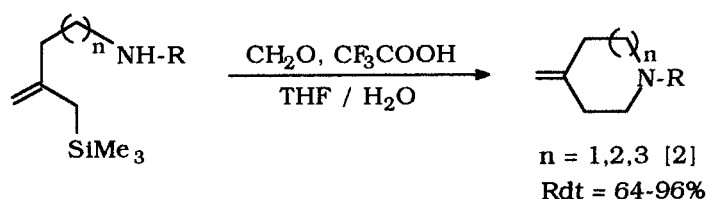
1. Introduction

La réaction d'aminométhylation–désilylation, appliquée à des silanes allyliques simples [1] ou à divers

silanes allyliques ω -aminés, par exemple [2,3], et à des sels d'iminium générés in situ à partir d'une fonction amine secondaire, conduit à des amines tertiaires β -éthyléniques.

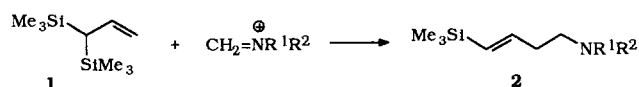


* Corresponding author. Tel.: +33-5-49453869; fax: +33-5-49453966.



ACS : acide campho-10-sulfonique

Dans le cas général de l'étude de la réactivité vis-à-vis des réactifs électrophiles d'un bis-silane allylique nouveau, le 3,3-bis(triméthylsilyl)propène (**1**), il nous a paru intéressant de vérifier si cette même réaction permettait d'accéder dans de bonnes conditions aux β -aminovinylsilanes (**2**), en opérant, soit en milieu acétonitrile (ACS-CH₃CN), soit en milieu aqueux (CF₃COOH-H₂O).



Rappelons qu'avec les ions iminium issus d'amines primaires, le bis-silane (**1**) conduit, comme produits

principaux, à des *N*-alkyl-1,2,3,6-tétrahydropyridines (produits normalement attendus), mais aussi à des tétrahydro-1,3-oxazines à substituant bis(triméthylsilyl)méthyle [4].

Cette méthode d'accès régio- et stéréosélectif aux (*E*)- β -aminovinylsilanes (**2**) serait d'autant plus remarquable que très peu de méthodes existent pour préparer de tels silanes vinyliques: ils pourraient cependant être préparés à partir de l'éther tétrahydropyranyle du but-3-yn-1-ol selon [5], par la longue séquence réactionnelle ci-dessous qui utilise successivement silylation, semi-hydrogénation, déprotection, isomérisation [6], tosylation et finalement aminolyse [7] (Schéma 1).

Tableau 1
Action de **1** sur les ions iminium issus d'amines secondaires, au sein de l'acétonitrile

HNR ¹ R ²	Conditions*	2	Me₃Si	Rdt ** %
HN(C ₂ H ₅) ₂	a	2a		43
HN(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂	a	2b		58
	a	2c		47
	a	2d		79
	a	2e		60
HN(CH ₃)(C ₆ H ₅)	a	2f		70
	a	2g		0
	b			0

* Conditions (a) ou (b): voir Section 4.3.1.

** Rendement en produit isolé.

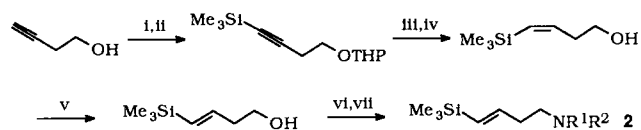


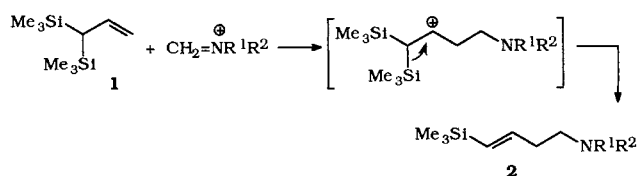
Schéma 1. (i) DHP/H⁺; (ii) BuMgBr, Me₃SiCl; (iii) DIBALH, H₂O; (iv) MeOH–PPTS; (v) NBS, pyridine, hv; (vi) TsCl, éther; (vii) HNR¹R², dioxane.

2. Réaction du 3,3-bis(triméthylsilyl)propène (1) avec un ion iminium issu d'une amine secondaire

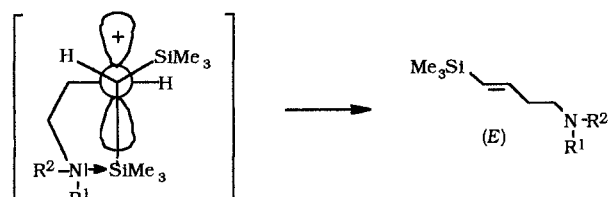
2.1. Ions iminium formés à partir du polyoxyméthylène, de l'acide campho-10-sulfonique et d'une amine secondaire, au sein de l'acétonitrile, selon [8] (conditions (a) ou (b))

Dans ces conditions, la réaction mène uniquement aux β-aminovinylsilanes (2) (Tableau 1).

La formation de 2 peut s'expliquer d'une manière similaire à celle proposée dans le cas de la réaction de l'allyltriméthylsilane avec un réactif électrophile [9–11].



L'attaque électrophile par l'ion iminium de la liaison π du bis-silane (1) génère un intermédiaire cationique β-silylé, ensuite le nucléophile, l'anion campho-10-sulfonate, déplace un groupe triméthylsilyle avec formation préférentielle du β-aminovinylsilane (2) de configuration (*E*): l'évaluation des pourcentages (*E*)/(*Z*) en RMN-¹H indique (*E*) > 98%, *J*_{AB} 18.5–19.1 Hz [4], (*Z*) < 2%. L'obtention majoritaire de l'isomère (*E*) peut s'expliquer par le modèle suivant, qui correspond, après complexation, à un encombrement stérique minimum.



Les rendements sont généralement satisfaisants (43–60%), voire très bons dans les cas de la morpholine et de la *N*-méthylaniline (70–79%). A noter cependant que la réaction n'a pas lieu avec une amine secondaire possédant deux groupes à structure secondaire telle que la 2,6-diméthylpipéridine, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique important.

2.2. Ions iminium formés à partir du formaldéhyde, de l'acide trifluoroacétique et d'une amine secondaire, en solution aqueuse, selon [1] (conditions (c))

Dans ces conditions, la réaction peut avoir lieu mais plus difficilement que précédemment. Nous avons observé une réaction seulement dans le cas d'un ion iminium issu de la morpholine et avec un rendement nettement plus faible qu'au sein de l'acétonitrile (Tableau 2).

3. Conclusion

Nous avons pu montrer que le bis-silane allylique (1) réagit, de manière régio- et stéréosélective, avec les sels d'iminium issus de l'action d'un acide protonique sur des amines secondaires: il se forme préférentiellement les β-aminovinylsilanes (2), de configuration (*E*). Ce type structural, obtenu aisément ici, est difficilement accessible par d'autres méthodes et présente une bonne potentialité synthétique. En effet, en tant que vinylsilanes ces composés présentent un intérêt certain en synthèse organique puisque, si la présence du groupe amino peut inhiber dans certains cas l'activation par les

Tableau 2

Action de 1 sur les ions iminium issus d'amines secondaires, en solution aqueuse

HNR ¹ R ²	Conditions*	2		Rdt ** %
HN(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂	c	2b		0***
	c	2d		31
HN(CH ₃)(C ₆ H ₅)	c	2f		0***

* Conditions (c): voir Section 4.3.2.

** Rendement en produit isolé.

*** Récupération des produits de départ.

acides de Lewis, la réaction avec des électrophiles est possible par catalyse nucléophile en présence d'ions F^- [12–14] conduisant, par exemple dans le cas des aldéhydes, à des alcools allyliques ω -aminés.

4. Partie expérimentale

4.1. Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil GC 121 MB Delsi Instruments (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre: 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou 20% Carbowax 20M sur chromosorb W.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un appareil IR 4240 Beckman ou avec un appareil IR-FT Spectrum 1000 Perkin–Elmer sur les produits liquides à l'état pur entre lames de chlorure de sodium. Les fréquences (ν) sont exprimées en cm^{-1} et les intensités des bandes sont les suivantes: F, forte; m, moyenne; et f, faible.

Les spectres RMN- 1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL JNM-EX 90, aux fréquences respectives de 89.5 et de 22.5 MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne $CHCl_3$ ($\delta = 7.26$ pour 1H et $\delta = 77.00$ pour ^{13}C). Multiplicité des raies: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet). Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre Fisons Instruments TRIO 1000, en impact électronique (IE) à 70 eV.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le centre de Microanalyse du CNRS.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué d'un ballon à trois tubulures de volume convenable muni d'un agitateur mécanique, d'une entrée avec septum pour l'introduction des réactifs liquides à l'aide d'une seringue, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère de diazote.

4.2. Matières premières

Le bis-silane (**1**) est préparé selon [15] avec un rendement de 85%, par semi-hydrogénation de $(Me_3Si)_2CH-C\equiv CH$, lui-même obtenu selon [16] (Rdt = 60%).

Les amines secondaires employées sont des produits commerciaux, préalablement séchées sur $MgSO_4$, distillées et conservées sous atmosphère de diazote.

4.3. Modes opératoires

4.3.1. Mode opératoire général pour les réactions dans l'acétonitrile en présence d'acide campho-10-sulfonique (conditions (a)) selon [8]

A 20°C, on additionne 3.7 mmol (0.86 g) d'acide campho-10-sulfonique, puis 40 mmol (1.2 g) de polyoxyméthylène en poudre, à 3.7 mmol d'amine secondaire en solution dans 25 ml d'acétonitrile (fraîchement distillé sur P_2O_5 , Eb 80°C/760 Torr). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 min à 30°C. Ensuite, on introduit 3.7 mmol (0.7 g) de bis-silane (**1**) et le milieu réactionnel est chauffé pendant 2 h 30 à 65–70°C. Après retour à 20°C et filtration de l'excès de polyoxyméthylène sur Büchner, le milieu est traité par 3×20 ml d'une solution aqueuse de HCl 1 M. La phase aqueuse est extraite par 2×30 ml d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées par 2×30 ml d'eau.

Les phases aqueuses réunies sont traitées à froid par 90 ml d'une solution aqueuse de NaOH 1 M. Après extraction par 4×30 ml d'éther, on obtient une seconde phase organique, que l'on sèche sur $MgSO_4$. Les solvants sont évaporés et on isole par évaporation-piégeage sous 0.1 Torr, le β -aminovinylsilane (**2**) qui est purifié si nécessaire par CPG préparative.

Les conditions (b) sont les mêmes que les précédentes, sauf chauffage à 65–70°C pendant 24 h.

4.3.2. Mode opératoire général pour les réactions dans l'eau en présence d'acide trifluoroacétique (conditions (c), selon [1])

Au mélange amine secondaire (3 mmol) et eau (1 ml), on ajoute à 0°C successivement 3 mmol d'acide trifluoroacétique (0.23 ml), puis 9 mmol de formaldéhyde en solution à 37% dans l'eau (0.68 ml). Après quelques minutes de contact, on introduit 3.3 mmol (0.62 g) de bis-silane (**1**) et le mélange réactionnel est chauffé pendant 72 h à 50°C. On effectue ensuite les mêmes traitements que dans les conditions (a).

4.4. Produits obtenus

4.4.1. (E)-[N,N-Diéthyl-4-(triméthylsilyl)]but-3-énylamine (**2a**)

IR: 1615F, 985F (CH=CH E); 1250F, 835F, 760m ($SiMe_3$). RMN- 1H : 0.02 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.00 (t, J 7.1 Hz, 6H, CH_3); 2.10–2.75 (m, 4H, CH_2); 2.51 (q, J 7.1 Hz, 4H, CH_2CH_3); 5.65 (d, J_{AB} 18.9 Hz, 1H, $SiCH=$); 5.98 (dt, J_{AB} 18.9 Hz, J 5.6 Hz, 1H, CH=). RMN- ^{13}C : –1.26 ($SiMe_3$); 11.75 (CH_3); 34.22 ($CH_2C=$); 46.90 (CH_2CH_3); 52.09 (CH_2); 131.06 ($SiCH=$); 144.96 (CH=). Anal. Calc. pour $C_{11}H_{25}NSi$ (199.41): C, 66.25; H, 12.64; N, 7.02. Trouvée: C, 66.13; H, 12.70; N, 7.07%.

4.4.2. (E)-[N,N-Dibutyl-4-(triméthylsilyl)]but-3-énylamine (**2b**)

IR: 1615F, 985F (CH=CH E); 1250F, 835F, 760m ($SiMe_3$). RMN- 1H : 0.03 (s, 9H, $SiMe_3$); 0.75–1.05 (m, 6H, CH_3); 1.10–1.60 (m, 8H, CH_2); 2.10–2.65 (m, 8H, CH_2N , $CH_2C=$); 5.66 (d, J_{AB} 18.9 Hz, 1H, $SiCH=$); 6.01 (dt, J_{AB} 18.9 Hz, J 5.8 Hz, 1H, CH=). RMN- ^{13}C :

– 1.23 (SiMe₃); 14.08 (CH₃); 20.73 (CH₂CH₃); 29.41 (CH₂); 34.43 (CH₂C=); 53.40 (CH₂CH₂C=); 53.91 (CH₂N); 130.82 (SiCH=); 145.38 (CH=). Anal. Calc. pour C₁₅H₃₃NSi (255.51): C, 70.51; H, 13.02; N, 5.48. Trouvée: C, 70.38; H, 12.95; N, 5.55%.

4.4.3. (E)-1-[4-(Triméthylsilyl)but-3-ényl]pipéridine (2c)

IR: 1615F, 985F (CH=CH E); 1250F, 835F, 760m (SiMe₃). RMN-¹H: – 0.01 (s, 9H, SiMe₃); 1.10–1.85 (m, 8H, CH₂C=, CH₂); 2.10–2.25 (m, 6H, CH₂N); 5.63 (d, *J*_{AB} 18.7 Hz, 1H, SiCH=); 5.95 (dt, *J*_{AB} 18.7 Hz, *J* 4.1 Hz, 1H, CH=). RMN-¹³C: – 1.32 (SiMe₃); 24.37 et 25.92 (CH₂); 34.28 (CH₂C=); 52.98 (CH₂N); 58.56 (CH₂CH₂C=); 130.97 (SiCH=); 144.69 (CH=). SMHR (IE): M théorique 211.1756; M trouvée 211.1745; *m/z* (%): 211 (M⁺, 1); 196 (24); 99 (38); 98 (100); 73 (40); 70 (32); 59 (40); 56 (51); 44 (43); 42 (52); 41 (54).

4.4.4. (E)-4-[4-(Triméthylsilyl)but-3-ényl]morpholine (2d)

IR: 1615F, 985F (CH=CH E); 1250F, 835F, 760m (SiMe₃); 1120F (C–O). RMN-¹H: 0.02 (s, 9H, SiMe₃); 2.20–2.60 (m, 8H, CH₂N, CH₂); 3.60–3.85 (m, 4H, CH₂O); 5.67 (d, *J*_{AB} 18.5 Hz, 1H, SiCH=); 5.98 (dt, *J*_{AB} 18.5 Hz, *J* 5.2 Hz, 1H, CH=). RMN-¹³C: – 1.29 (SiMe₃); 33.95 (CH₂C=); 53.64 (CH₂N); 58.17 (CH₂); 66.95 (CH₂O); 131.48 (SiCH=); 144.22 (CH=). SMHR (IE): M théorique 213.1548; M trouvée 213.1539 *m/z* (%): 213 (M⁺, 1); 212 (1); 198 (28); 101 (39); 100 (100); 73 (34); 70 (29); 59 (41); 56 (52); 45 (35); 43 (39); 42 (47); 29 (35); 28 (39).

4.4.5. (E)-1-Méthyl-4-[4-(triméthylsilyl)but-3-ényl]pipérazine (2e)

IR: 1615F, 985F (CH=CH E); 1250F, 835F, 760m (SiMe₃). RMN-¹H: 0.02 (s, 9H, SiMe₃); 2.26 (s, 3H, CH₃); 2.30–2.55 (m, 12H, CH₂); 5.66 (d, *J*_{AB} 18.6 Hz, 1H, SiCH=); 5.97 (dt, *J*_{AB} 18.6 Hz, *J* 5.1 Hz, 1H, CH=). RMN-¹³C: – 1.26 (SiMe₃); 34.22 (CH₂C=); 46.00 (CH₃); 53.10 et 55.13 (CH₂); 57.76 (CH₂CH₂C=); 131.36 (SiCH=); 144.37 (CH=). Anal. Calc. pour C₁₂H₂₆N₂Si (226.43): C, 63.65; H, 11.57; N, 12.37. Trouvée: C, 63.72; H, 11.53; N, 12.33%.

4.4.6. (E)-[N-Méthyl,N-phényl-4-(triméthylsilyl)but-3-énylamine (2f)

IR: 3090f, 3070f, 1515F (C₆H₅); 1615F, 985F (CH=CH E); 1250F, 835F, 760m (SiMe₃). RMN-¹H: 0.09 (s, 9H, SiMe₃); 2.20–2.55 (m, 2H, CH₂); 2.94 (s, 3H, CH₃); 3.41 (t, *J* 6.7 Hz, 2H, CH₂N); 5.76 (d, *J*_{AB} 19.1 Hz, 1H, SiCH=); 6.08 (dt, *J*_{AB} 19.1 Hz, *J* 5.4 Hz, 1H, CH=); 6.55–7.25 (m, 5H, C₆H₅). RMN-¹³C: – 1.29 (SiMe₃); 33.83 (CH₂); 38.33 (CH₃); 52.45 (CH₂N); 112.41, 129.42, 129.63 et 147.32 (C₆H₅); 132.07 (SiCH=); 144.10 (CH=). Anal. Calc. pour C₁₄H₂₃NSi (233.42): C, 72.04; H, 9.93; N, 6.00. Trouvée: C, 71.93; H, 9.99; N, 5.94%.

Références

- [1] S.D. Larsen, P.A. Grieco, W.F. Fobare, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3512.
- [2] P.A. Grieco, W.F. Fobare, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 5067.
- [3] B. Guyot, J. Pornet, L. Miginiac, J. Organomet. Chem. 386 (1990) 19.
- [4] B. Princet, G. Anselme, J. Pornet, J. Organomet. Chem. 592 (1999) 34.
- [5] L.E. Overman, T.C. Malone, G.P. Meier, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 6993 et références citées.
- [6] G. Zweifel, H.P. On, Synthesis (1980) 803.
- [7] L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 159, 162.
- [8] (a) L.E. Overman, T.C. Malone, J. Org. Chem. 47 (1982) 5297. (b) T.A. Blumenkopf, L.E. Overman, Chem. Rev. 86 (1986) 857 et références citées.
- [9] E.W. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, London, 1981, p. 97 et références citées.
- [10] W.P. Weber, Silicon Reagents for Organic Synthesis, Springer, Berlin, 1983, p. 173 et références citées.
- [11] I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers, Organic Reactions, vol. 37, Wiley, New York, 1989, p. 57 et références citées.
- [12] T. Yamazaki, K. Takita, N. Ishikawa, J. Fluor. Chem. 30 (1985) 357.
- [13] (a) T. Yamazaki, K. Takita, N. Ishikawa, Nippon Kagaku Kaishi 11 (1985) 2131. (b) *ibid.*, Chem. Abstr. 105 (1986) 190436.
- [14] J. Pornet, résultats inédits.
- [15] B. Princet, G. Anselme, J. Pornet, Synth. Commun. 29 (1999) 3329.
- [16] J. Pornet, B. Princet, L. Mbazé-Méva, L. Miginiac, Synth. Commun. 26 (1996) 2099.