

SYNTHESE NOUVELLE D'ALLYLCETONES PAR VOIE ORGANOSILICIQUE

R. CALAS*, J. DUNOGUES, J.-P. PILLOT, C. BIRAN, F. PISCIOTTI et B. ARREGUY

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (no. 35) Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 22 juin 1974)

Summary

In the presence of a Lewis acid (AlCl_3 , InCl_3 , GaCl_3), acyl chlorides react with allyltrimethylsilane to give the corresponding allyl ketones, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-COR}$, in good yields.

Substituted allylsilanes, synthesized by 1,4-disilylation of conjugated dienes, give a similar reaction. The electrophilic substitution of SiMe_3 by a COR group occurs with allylic rearrangement and therefore silylated β,γ -ethylenic ketones, $\text{Me}_3\text{Si}\overset{\text{COR}}{\underset{|}{\text{C}}}\overset{\text{C}}{=}\text{C}-$, are obtained. In most cases the allylic ketones prepared isomerize easily to the corresponding conjugated ketones; ketones having the formula $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COR}$ lead uniquely to the *trans*-propenylketones, $\text{MeCH}=\text{CHCOR}$.

Résumé

En présence d'acides de Lewis (AlCl_3 , InCl_3 , GaCl_3), les chlorures d'acides réagissent avec l'allyltriméthylsilane pour conduire, avec de bons rendements, aux allylcétones correspondantes $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COR}$.

Les allylsilanes substitués, préparés par disilylation directe en 1,4 des diènes conjugués, donnent le même type de réaction. La substitution électrophile d'un groupe SiMe_3 par un groupe COR s'effectuant avec transposition allylique, nous avons obtenu dans ce dernier cas, des cétones β,γ -éthyléniques siliciées nouvelles $\text{Me}_3\text{Si}\overset{\text{COR}}{\underset{|}{\text{C}}}\overset{\text{C}}{=}\text{C}-$. Les cétones allyliques ainsi obtenues s'isomérisent aisément en cétones conjuguées correspondantes dans la plupart des cas; les cétones de formule $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COR}$ conduisent en particulier aux propénylcétones $\text{MeCH}=\text{CHCOR}$ de structure uniquement *trans*.

* Avec la collaboration technique de J. Gerval.

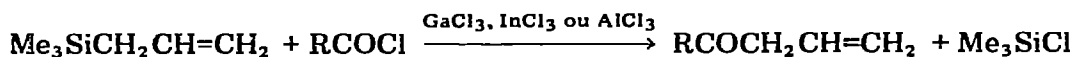
Introduction

Ces recherches s'inscrivent dans le cadre de nos travaux concernant l'application à la synthèse organique de dérivés organosiliciés possédant une liaison Si—C activée. Quelques essais préliminaires nous ayant permis de mettre en évidence la scission, par les chlorures d'acides, de liaisons Si—C en position allylique [1], nous rapportons ici l'ensemble de nos résultats.

Résultats

Scission de l'allyltriméthylsilane

Ce dérivé aisément préparé par action de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{Et}_2\text{O}$ ou, surtout, de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Zn}/\text{HMPT}$ [2] sur le chlorure d'allyle, réagit avec les chlorures d'acides selon le schéma:



Les premiers essais ont été effectués avec des quantités catalytiques de GaCl_3 ou surtout de InCl_3 (l'isomérisation de l'allyl- en propényl-cétone étant moins rapide dans ce dernier cas); ils nous ont permis d'obtenir $\text{EtCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (II) et $t\text{-BuCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (III) avec des rendements respectifs de 76 et 80 % en opérant à une température inférieure à 35° . Ce mode opératoire, A, s'avérant de mise en oeuvre délicate (l'isomérisation de l'allyl- en propényl-cétone n'ayant pas toujours pu être évitée) et n'ayant pas donné de bons résultats dans le cas de MeCOCl et PhCOCl , nous avons mis au point un autre mode opératoire, B, utilisable dans tous les cas, consistant à opérer en présence d'une quantité de chlorure d'aluminium légèrement supérieure à la quantité stœchiométrique, à -30° , dans le chlorure de méthylène comme solvant. Ainsi II et III ont été obtenus avec des rendements sensiblement équivalents à ceux donnés par la première méthode alors que $\text{MeCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (I) et $\text{PhCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV) ont été préparés avec des rendements respectifs de 55 et 90 %.

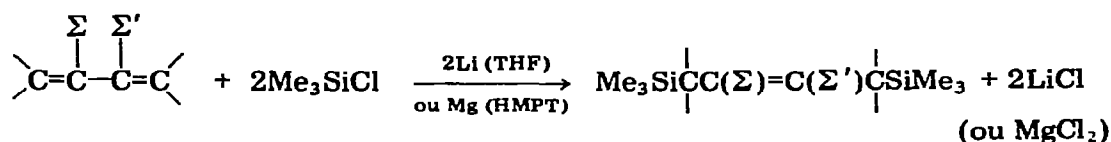
Signalons que diverses méthodes permettant d'accéder aux allylcétones ont déjà été proposées. En ce qui concerne les cétones de formule $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COR}$ on peut citer en particulier l'action du magnésien de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ sur l'anhydride acétique à -70° [3] ou l'action du dérivé zincique de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$ sur les nitriles à 0° [4]. Récemment une voie d'acylation du propène par les chlorures d'acides (-20 à -60° selon les cas) a été proposée [5] en utilisant BF_4Ag , en quantité légèrement supérieure à la stœchiométrie.

La méthode que nous proposons constitue une voie nouvelle et pratique d'accès à ces allylcétones, relativement peu étudiées.

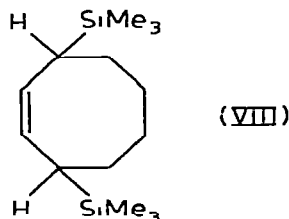
Scission d'allylsilanes issus de la disilylation directe en -1,4 de diènes conjugués

L'action de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ [6] ou de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ [7, 8] sur les diènes conjugués conduit aux dérivés correspondants de disilylation en -1,4

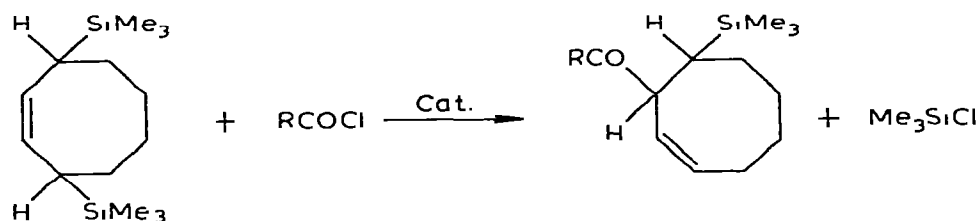
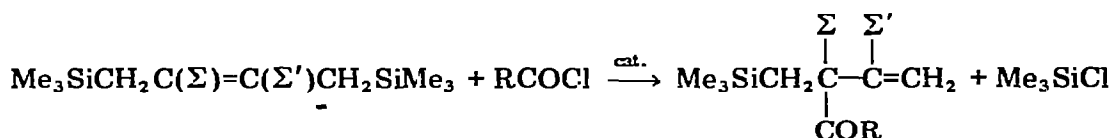
selon le schéma:



Nous avons étudié la scission de quatre composés ainsi synthétisés: $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{C}(\Sigma)=\text{C}(\Sigma')\text{CH}_2\text{SiMe}_3$; $\Sigma = \text{H}, \Sigma' = \text{H}$ (V); $\Sigma = \text{H}, \Sigma' = \text{Me}$ (VI); $\Sigma = \text{Me}, \Sigma' = \text{Me}$ (VII); et



La scission par RCOCl s'effectue selon:



Lorsque la réaction est effectuée à 35° en présence de quantités catalytiques de GaCl_3 ou InCl_3 (mode opératoire A), la cétone allylique obtenue (sauf pour $\Sigma = \Sigma' = \text{Me}$ où l'isomérisation n'a pas lieu) est parfois souillée (surtout si l'hydrolyse et la distillation ne sont pas effectuées en milieu neutre) de cétone conjuguée correspondante. Pour éviter l'isomérisation en cours d'opération, il vaut mieux opérer à -30° en présence d'une quantité de chlorure d'aluminium légèrement supérieure à la quantité stœchiométrique (mode opératoire B).

Les résultats sont résumés dans le Tableau 1.

Isomérisation des cétones allyliques obtenues

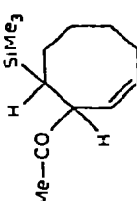
Nous avons surtout envisagé le cas des cétones de formule $\text{RCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. L'isomérisation de ces dérivés en propénylcétones correspondantes s'effectue lentement à température ambiante (diluée dans un solvant inerte, la cétone allylique peut être conservée assez longtemps); mais elle est rapide par chauffage en présence d'ions H^+ . L'étude en RMN et la comparaison avec des échantillons de référence confirme que les cétones conjuguées ainsi obtenues

(suite à la p. 154)

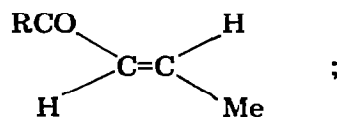
TABLEAU 1

SCISSON D'ALLYLSILANES ISSUS DE LA DISILYLATION EN -1,4 DE DIENES CONJUGUES PAR RCOCI

Allylsilane utilisé	Chlorure d'acide	Catalyseur	Mode opératoire (temp. de la réaction)	Rendement de la scission (%)	Cétones obtenues		cétone conjuguée formée après isomérisation
					cétone allylique		
V	MeCOCl	AlCl ₃	B (-30°)	80	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CHMe}$	
					COMe (IX)	COMe (IXa)	
	EtCOCl	GaCl ₃	A (40°)	72	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CHMe}$	
					COEt (X)	COEt (Xa)	
PhCOCl	AlCl ₃	B (-30°)	75	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CHMe}$		
				COEt (XI)	COEt (XIa)		
VI	EtCOCl	InCl ₃	A (25°)	55	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CHMe}$	Isomérisation non étudiée
					COEt (XII)	COEt (XII)	
	PhCOCl	InCl ₃	A (25°)	45	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CHMe}$	
					COEt (XIII)	COEt (XIII)	

VII	MeCOCl	AlCl ₃	B (-30°)	} 75	$\begin{array}{c} \text{Me Me} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COMe} \end{array}$ (XIV)	Isomérisation non étudiée
		GaCl ₃	A (80°)			
VIII	PhCOCl	InCl ₃	A (60°)	} 25	$\begin{array}{c} \text{Me Me} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COPh} \end{array}$ (XV)	Isomérisation non étudiée
	MeCOCl	AlCl ₃	B (-30°)			
					$\begin{array}{c} \text{Me-CO} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$  (XVI)	Isomérisation non étudiée

par tautomérie classique et conduit dans le cas de $\text{RCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ à



l'énolisation, qui peut être catalysée par un acide ou une base permettant le passage d'un des isomères à l'autre, on obtiendra l'isomère *trans* qui est thermodynamiquement le plus stable.

Conclusion

La synthèse d'allylcétones à partir d'allylsilanes, selon un processus simple et rapide, constitue une nouvelle application de la chimie organosilicique à la synthèse organique.

Quant aux cétones allyliques siliciées nouvelles ainsi préparées, elles peuvent constituer, au vu de la variété de leurs sites réactionnels, d'intéressants intermédiaires de synthèse.

Dans le cadre de nos recherches sur les propriétés chimiques des allylsilanes, nous nous proposons d'étendre nos travaux à l'étude du comportement de ces dérivés vis-à-vis des réactifs électrophiles en général.

Partie expérimentale

Réactions de scission

Méthode A. 0.1 mole de chlorure d'acide est ajoutée goutte à goutte, avec agitation à 0.1 mole d'allylsilane en présence de 0.3 à 0.5 g de InCl_3 ou GaCl_3 , l'addition étant réglée de façon à ne pas dépasser soit 35° (dans le cas de I et II), soit la température indiquée dans le Tableau 1 concernant la scission des allylsilanes substitués. L'addition terminée, l'opération est poursuivie comme suit:

(a) l'agitation est maintenue pendant 9 h à une température de $60-80^\circ$ (cas des dérivés du diméthylbutadiène);

(b) l'agitation est maintenu pendant 6 h sans chauffer (dans les autres cas).

La distillation directe, même sous vide poussé, en présence de catalyseur, entraînant parfois l'isomérisation en cétone conjuguée de la cétone allylique, cette dernière a été généralement isolée après hydrolyse du milieu réactionnel en présence de chlorure d'ammonium.

Méthode B. A une suspension de 14 g (0.105 mole) de AlCl_3 dans 100 g de chlorure de méthylène nous ajoutons, goutte à goutte, avec agitation, 0.1 mole de chlorure d'acide, à une température de 0° . L'agitation est maintenue sans laisser réchauffer pendant 15 min après la fin de l'addition. L'ensemble est ensuite additionné peu à peu à une solution de 0.1 mole d'allylsilane dans 100 g de chlorure de méthylène à une température voisine de -30° qui sera maintenue pendant toute la durée de l'opération (durée de la coulée 45 min; puis 10 min d'agitation supplémentaires). Dans le cas de la méthyl- et de l'éthyl-allylcétone, Me_3SiCl (et donc CH_2Cl_2) sont éliminés sous vide (la cétone étant complexée) en maintenant le milieu à basse température, pour éviter la formation, à l'hy-

droyse, de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ qui serait gênant lors de la distillation. Le résidu est ensuite dilué à nouveau dans 100 ml de chlorure de méthylène préalablement refroidi à -30° . Dans les autres cas, l'élimination de Me_3SiCl formé n'est pas nécessaire. Le produit réactionnel est alors versé lentement dans un mélange eau-glace (800 g) contenant 300 g de NH_4Cl . Après extraction à l'éther la phase organique est neutralisée soigneusement, puis séchée par Na_2SO_4 . Après filtration, la cétone formée est recueillie par distillation fractionnée.

Isomérisation des cétones allyliques

I et II peuvent être conservées à un certain temps à basse température (inférieure à 0°), mais elles s'isomérisent lentement à température ambiante. Les autres cétones allyliques, surtout celles qui sont siliciées, étant plus stables, nous avons effectué leur isomérisation par chauffage à $60-80^\circ$ en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique concentré.

Identification des produits obtenus

Les cétones préparées ont été identifiées par microanalyse et leur pureté contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. En ce qui concerne les spectres RMN, les glissements chimiques (δ ppm) sont donnés en prenant le chloroforme δ 7.27) comme référence interne.

Cétones allyliques

Les cétones allyliques I-IV ont été identifiées par IR (le groupe carbonyle n'étant pas conjugué avec la double liaison) et RMN où l'on observe dans tous les cas les deux massifs caractéristiques du groupe allyle entre 4.80 et 5.30 ppm (2 H) ($\text{CH}_2=\text{C}$) et entre 5.55 et 6.40 ppm (1 H) ($\text{>C}=\text{CH}$), la déplacement chimique de ces protons étant relativement peu modifié si l'on change R.

IX. Eb. = $82^\circ/25$ mm. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1730 et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1640 cm^{-1} . RMN: singulet à -0.28 (9 H) (groupe Me_3Si), massif de 0.22 à 0.98 (2 H) (CH_2Si), singulet à 1.80 (CH_3CO), massif à allure de quartet de 2.65 à 3.05 (1 H), (>CHCO), multiplet de 4.62 à 5.70, (3 H) ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

X. Eb. = $180-185^\circ/760$ mm. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1725, $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1640 cm^{-1} . RMN: un singulet (9 H) à -0.15 (Me_3Si), un triplet (3 H) centré à 0.86 (CH_3 du groupe éthyle), deux massifs s'étendant de 0.35 à 1.13 (1 H). SiCH_2 et de 2.10 à 2.55 (2 H) (>CHCO) et massif de 4.82 à 5.94 (3 H) (protons éthyléniques).

XI. Eb. = $98^\circ/0.8$ mm. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1700 et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1645 cm^{-1} . RMN: singulet à -0.23 (9 H) (groupe Me_3Si), système AB dédoublé (8 raies) de 0.43 à 1.22 (2 H) (SiCH_2), massif à allure de quartet centré à 3.88 (1 H) (COCH_2C), massifs de 4.65 à 5.05 (2 H) ($\text{>C}=\text{CH}_2$), de 5.35 à 5.90 (1 H) ($\text{CH}=\text{C}$) et de 6.92 à 7.72 (protons aromatiques) (5 H).

XII. Eb. = $135-140^\circ/760$ mm. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720, $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1645 cm^{-1} . RMN: singulet à -0.26 (9 H) (Me_3Si), système composé de 8 raies entre -0.10 et 1.24 (2 H) (SiCH_2), triplet centré à 0.76 (CH_3 du groupe éthyle), massif à allure de doublet centré à 1.40 (3 H) ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), massif de 1.90 à 2.56 (2 H) (CH_2CO), massifs centrés à 3.01 ($\text{>C}=\text{CCHCO}$) (1 H) et à 4.66 (2 H) ($\text{CH}_2=\text{C}$).

XIII. Eb. = $155^\circ/30$ mm. RMN: singulet à 0.00 (9 H) (Me_3Si), massif de

0.50 à 1.50 (2H) ($\geq\text{SiCH}_2$), signal étroit à 1.71 (3 H) ($\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}=$), système de deux doublets centré à 4.18 (1 H) ($\text{COCH}\overset{\cdot}{\text{C}}=$), massifs de 4.75 à 4.95 (2 H) (>C=CH_2) et de 7.30 à 8.20 (5 H) (protons aromatiques).

XIV. Eb. = 100-103°/25 mm. IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1710 et $\nu(\text{C=C})$ à 1635 cm^{-1} . RMN: nous avons pris pour référence le singulet du groupe CH_3CO placé à δ 2.03.

Nous observons les signaux suivants: un singulet à 0.09 (9 H) (SiMe_3); un massif centré à 1.13 ppm (2 H) ($\text{CH}_2\text{Si}\leq$); un singulet à 1.35 (3 H) (méthyle porté par le carbone asymétrique); un massif très étroit à 1.70 (3 H) ($\text{>C=}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{CH}_3$); un massif de 4.90 à 5.10 ($\text{CH}_2=\text{C}\leq$).

XV. Eb. = 115°/0.5 mm. IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1680 et $\nu(\text{C=C})$ à 1640 cm^{-1} . RMN: singulet à -0.09 (9 H) (Me_3Si), deux doublets centrés à 1.07 et 1.49 (2 H) ($\text{CH}_2\text{Si}\leq$), singulet à 1.38 (3 H) ($\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}-$), massif très étroit centré à 1.70 (3 H) ($\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{C}\leq$), massifs compris entre 4.90 et 5.20 (2 H) (protons éthyléniques), 7.06 et 7.47 (3 H) et 7.78 et 8.09 (2 H) (protons aromatiques).

XVI. Eb. = 97°/1 mm. IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1710 et $\nu(\text{C=C})$ à 1670 cm^{-1} . RMN: singulet à -0.23 (9 H) (Me_3Si), massif de 0.6 à 2.4 (13 H), (protons du cycle et groupe CH_3CO , à l'exclusion des protons éthyléniques), massif centré à 5.15 (2 H) (protons éthyléniques).

Cétones conjuguées

Les cétones conjuguées, MeCH=CHCOR (R = Me, Et, t-Bu) ont également été identifiés par IR (qui permet de mettre en évidence l'enchaînement >C=CCO) et RMN (qui montre que ces composés ont la structure *trans* puisque les constantes de couplage des protons éthyléniques sont respectivement de 15.8, 16 et 15 Hz. En ce qui concerne MeCH=CHCOPh , ce dérivé a été identifié par comparaison avec un échantillon de référence.

IXa. Eb. = 92°/25 mm. IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1680 et $\nu(\text{C=C})$ à 1640 cm^{-1} . RMN: singulets à -0.30 (9 H) (Me_3Si) et 1.48 (2 H) ($\geq\text{SiCH}_2$), doublet centré à 1.55 (3 H) ($\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}$) singulet à 1.95 (3 H) (CH_3CO) et massif à allure de quartet centré à 6.22 (1 H) (proton éthylénique).

Xa. IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1680 cm^{-1} . RMN: un singulet à -0.15 (9 H) (Me_3Si), un triplet (3 H) centré à 0.85 (CH_3 du groupe éthyle), un doublet centré à 1.68 (3 H) ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), signal étroit à 1.55 (2 H) ($\text{CH}_2\text{Si}\leq$), un massif de 2.10 à 2.56 (2 H) (CH_2 du groupe éthyle), un massif à allure de quartet (1 H) (proton éthylénique) centré à 6.40.

XIa. IR: $\nu(\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O})$ à 1665 cm^{-1} . RMN: singulets à -0.08 (9 H) (Me_3Si) et à 1.75 ($\geq\text{SiCH}_2$) (2 H), massif à allure de triplet entre 1.53 et 2.00 ($\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}$); quartet centré à 6.05 (1 H) (proton éthylénique) et massif complexe centré à 7.30 (groupe phényle).

XIIIa. Eb. = 165-170°/30 mm. IR: $\nu(\text{C=O})$ à 1680 cm^{-1} . RMN: deux singulets à 0.01 (9 H) (Me_3Si) et 1.59 (2 H) ($\text{CH}_2\text{Si}\leq$), un massif étroit centré à 1.80 (6 H) ($\text{>C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), deux massifs s'étendant de 7.35 à 7.55 (3 H) et de 7.80 à 7.95 (2 H) (protons aromatiques).

Bibliographie

- 2 Société Rhône-Poulenc, Brevet français 1547432 (1967).
- 3 M.S. Newman et W.T. Booth, J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945) 154.
- 4 E.E. Blaise, Bull. Soc. Chim. Fr., 33 (1905) 39.
- 5 V.A. Smit, A.V. Semenovskii, O.V. Lyubinskaya et V.F. Kucherov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 203 (1972) 604.
- 6 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, J. Org. Chem., 33 (1968) 1975.
- 7 J. Dunogués, R. Calas, J. Dédier et F. Pisciotti, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 51.
- 8 J. Dunogués, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas et F. Pisciotti, J. Organometal. Chem., 63 (1973) 119.