

Preliminary communication

THERMOLYSE ECLAIR D'ESTERS MALONIQUES SILICIÉS: UNE NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX CETÈNES. REARRANGEMENTS THERMIQUES DU DIESTER TRIMETHYLSILYLIQUE DE L'ACIDE CYCLOPROPANEDICARBOXYLIQUE-1,1

R. BLOCH et J.M. DENIS

Laboratoire des Carbocycles, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Bât. 490, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

(Reçu le 11 février 1975)

Summary

Flash thermolysis of trimethylsilyl esters of malonic acid and dimethyl malonic acid leads respectively to ketene and dimethylketene via their trimethylsilyl acetals. Thermolysis or flash thermolysis of trimethylsilylcyclopropane-1,1-dicarboxylate leads to dimethyleneketene trimethylsilyl acetal which undergoes interesting rearrangements involving 1,3-trimethylsilyl transfer from oxygen to carbon.

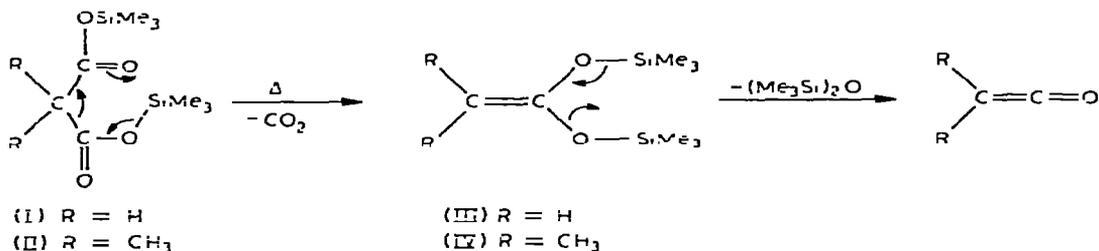
Les composés organosiliciés possédant un autre hétéroatome (O, N ou S) en α , β ou γ du silicium sont le siège de réarrangements induits par des transferts-1,2 [1-3], -1,3 [1,4] ou -1,5 [5] d'un groupement trialkylsilyle. En particulier les acétals trialkylsilyliques de cétènes, préparés par voie chimique, conduisent par chauffage en phase liquide aux cétènes correspondants qui, cependant ne peuvent être isolés dans les conditions de la réaction [6].

Nous rapportons ici, d'une part une méthode directe de formation de cétènes via leurs acétals triméthylsilyliques, d'autre part les réarrangements intéressants observés lors des tentatives d'application de cette méthode à la préparation du diméthylènegécétène.

La thermolyse éclair [7] à 700° d'un ester malonique tel que I ou II fournit exclusivement le cétène correspondant, isolé et identifié par étude spectrographique (IR, RMN) et chimique (piégeage par le méthanol).

A plus basse température (630°), à partir par exemple de II, la présence, à côté du diméthylcétène, de l'acétal IV a pu être observée.

Les produits primaires de telles réactions sont donc les acétals III et IV nés d'une décarboxylation avec migration-1,5 de SiMe₃, impliquant un état de transition à six centres (un seul exemple analogue d'un tel réarrangement a été signalé dans la littérature [8]).



Les acétals de cétène III et IV, par transfert-1,3 de SiMe₃, sont alors convertis en les cétènes correspondants. Dans les conditions utilisées ($P \approx 10^{-2}$ torr), ce dernier réarrangement est intramoléculaire, contrairement à la décomposition intermoléculaire établie lors du chauffage en phase liquide de ces mêmes acétals [6].

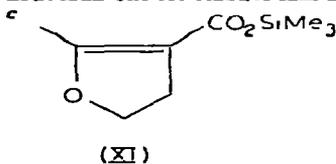
Ce nouveau mode de formation de cétènes par voie thermique est très utile dans le cadre de nos études sur les cétènes très réactifs [9], car il permet d'obtenir les cétènes dans des conditions neutres à partir d'esters siliés d'accès facile. C'est pourquoi une tentative d'accès au diméthylènegétène par thermolyse éclair du cyclopropanecarboxylate de triméthylsilyle V a été entreprise.

Les résultats obtenus lors des thermolyses (conditions opératoires et produits formés) du diester V et du cétoester analogue VI sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU I
THERMOLYSE DES ESTERS CYCLOPROPANIQUE V ET VI

Ester silylique de départ	Conditions opératoires ^a	Taux de conversion	Produits formés (%) ^b	
V	P.V. 300°, 2 h	100	IX (81)	X (19)
	T.E. 650°	70	IX (52)	X (28)
	T.E. 750°	100		X (75)
VI	P.V. 320°, 3 h	100		XII (100)
	T.E. 700°	65	XI (24) ^c	XII (58)

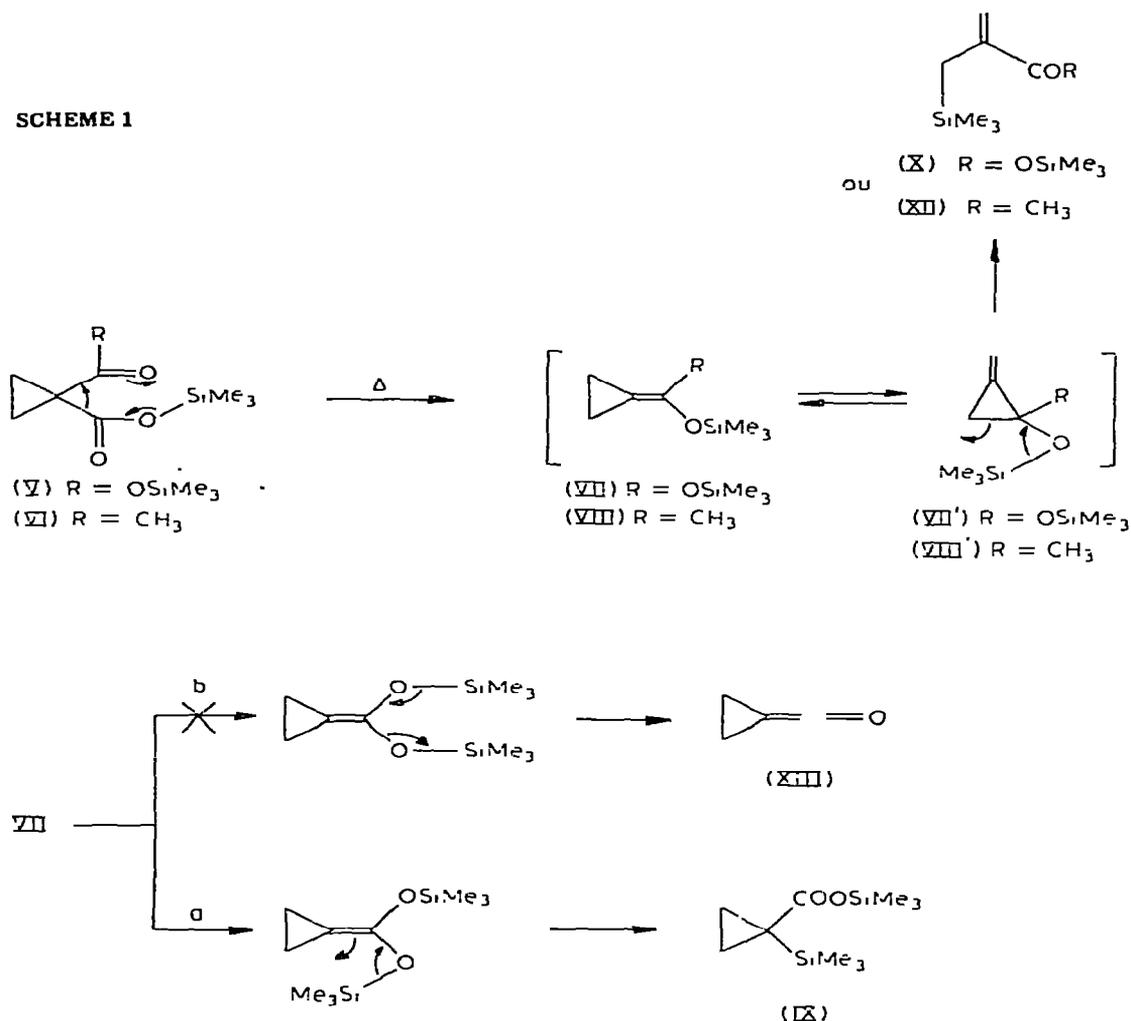
^a P.V. = Phase vapeur; T.E. = thermolyse éclair. ^b On observe aussi la formation, en thermolyse éclair, de produits de dégradation provenant surtout de la rupture de liaisons C-Si. Les structures des produits nouveaux ont été établies sans ambiguïté par examen de leurs spectres IR, RMN et de masse.



La première étape, spécifique de la décomposition des esters siliés V et VI est, comme pour les esters maloniques I et II, une décarboxylation. (Elle est quantitative à 300° pendant 2 h pour V et VI, alors que chauffé à 350° pendant 4 h, le diester méthylique correspondant de V reste inchangé). L'acétal de cétène VII et l'énoxysilane VIII formés évoluent alors selon le Schéma 1.

Le réarrangement VII→IX implique un transfert-1,3 de SiMe₃ d'un oxygène à un carbone, suivant le chemin a, transfert très peu signalé (voir

SCHEME 1

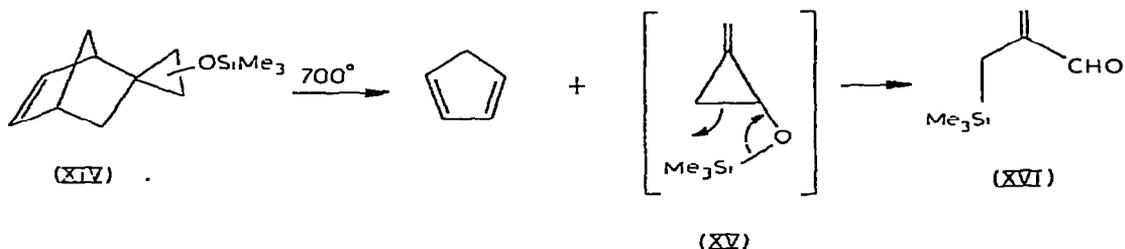


cependant [10]) en comparaison de l'inverse. L'élimination attendue de $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ qui aurait conduit au diméthylèneacétène XIII selon b n'a pas été constatée.

Les produits d'ouverture de cycle X et XII proviennent d'une migration-1,3 de SiMe_3 , ici encore d'un oxygène à un carbone, mais à partir des méthylènesilyloxy-cyclopropanes VII' et VIII' nés très vraisemblablement de l'isomérisation radicalaire de VII et VIII [11]. Une confirmation indirecte de ce transfert a été obtenue dans une étude parallèle, celle de la thermolyse éclair du siloxycyclopropane XIV obtenu par cyclopropanation de l'éther d'énol silylique du norbornène-5 carboxaldéhyde-2.

En effet le méthylènesilyloxy-cyclopropane XV, engendré par une réaction de rétro-Diels, s'ouvre dans les conditions utilisées en aldéhyde XVI, homologue de la cétone XII.

Les silyloxy-cyclopropanes étant stables dans des conditions de chauffage analogues (thermolyse éclair 700° ou phase vapeur 300°), le réarrangement



semble donc spécifique des méthylène-2 silyloxycyclopropanes. Il est probable que le transfert-1,3 du groupement SiMe_3 est induit par l'ouverture thermique de la liaison σ du cyclopropane facilitée ici par la formation d'un triméthylène-méthane bien stabilisé [11].

Bibliographie

- 1 A.G. Brook, *Accounts Chem. Res.*, 7 (1974) 77 et réf. citées.
- 2 A. Wright et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3214, 3227.
- 3 A.G. Brook et J.M. Duff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4692.
- 4 Y.I. Belavin, N.A. Fedoseeva, Y.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 443.
- 5 T.J. Pinnavaia et J. McClarin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3012.
- 6 C. Ainsworth et Yu-Neng Kuo, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 73.
- 7 J.F. King, P. de Mayo, G.L. McIntosh, K. Piers et D.H. Smith, *Canad. J. Chem.* 48 (1970) 3713.
- 8 Yu-Neng Kuo, J.A. Yahner et C. Ainsworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6321.
- 9 G. Rousseau, R. Bloch, P. le Perchec et J.M. Coma, *Chem. Commun.*, (1973) 796.
- 10 I.F. Lutsenko, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 409.
- 11 P. Dowd, *Accounts Chem. Res.*, 5 (1972) 242.