

Preliminary communication

METHODE SIMPLE POUR LA SYNTHÈSE RAPIDE ET STERÉOSELECTIVE D'ÉNOXYSILANES D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES

PHILIPPE CAZEAU, FRANCOISE MOULINES, ODILE LAPORTE et FRANCOISE DUBOUDIN*

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, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 29 juillet 1980)

Summary

A new highly regio- and stereo-selective method for the preparation of enoxysilanes, viz. treatment of Me_3SiCl , NaI , Et_3N with enolizable aldehydes and ketones is described.

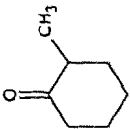
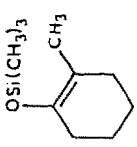
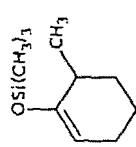
Récemment, il a été mentionné la synthèse d'énoxysilanes par action de l'iodotriméthylsilane, préalablement préparé, et de l'hexaméthylidisilazane sur des aldéhydes et des cétones énolisables [1]. Nous proposons une nouvelle méthode plus simple et générale basée sur l'utilisation à la fois du couple Me_3SiCl , NaI et de triéthylamine. La préparation de Me_3SiI in situ [2] présente plusieurs avantages: d'une part elle élimine tous les risques de détérioration du réactif par l'humidité ou la lumière [3] d'autre part elle évite l'emploi de produits siliciés parfois élaborés: Me_6Si_2 [4a], PhSiMe_3 [3 et 4b], $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, *p*- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ [4c], $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ [4d], $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{NH}$ [4e], RSSiMe_3 [4f]. Par ailleurs la triéthylamine aussi efficace que l'hexaméthylidisilazane (vide infra) est d'un accès plus facile.

L'utilisation de Me_3SiCl , NaI à la place de Me_3SiCl , ZnCl_2 [5], Me_3SiCl , Li_2S [6] ou Me_3SiCl , DMF [7] diminue considérablement la durée de la réaction, nécessite peu ou pas de chauffage et conduit à une transformation totale du dérivé carbonylé. Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les résultats obtenus. Afin d'accéder aux taux de transformation maxima, nous avons établi deux protocoles opératoires différents selon que l'on opère avec une cétone ou avec un aldéhyde: avec les cétones, on additionne à température ambiante

*A qui la correspondance doit être adressée.

TABLEAU 1
ENOXYSILANES PREPARES

Dérivés carbonylés	Enoxysilanes	Isomère Z (%)	Conditions de réaction ^a	Rendement (%) ^b
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	(I) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	100	temp. amb., 15 min	95
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$	(II) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$	36 64	temp. amb., 15 min	92
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(III) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	60 40	temp. amb., 15 min	80
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(IV) $\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	80 20	temp. amb., 15 min	80
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(V) $\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	95 5	temp. amb., 15 min	70
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$	(VI) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	100	temp. amb., 15 min	74
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(VII) $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	58 42	temp. amb., 1 h	70
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(VIII) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	100	temp. amb., 12 h	60

					
(IX)		90	temp. amb., 15 min	80	
		10			
	(X) $\text{CH}_2=\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4]\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	100	temp. amb., 15 min	98	
	(XI) $\text{CH}_2=\text{CHC}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]=\text{CH}_2$	100	temp. amb., 15 min ^c puis 12 h, 100°C	80	
	(XII) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$	100	temp. amb., 15 min puis 2 h, 70°C	75	93
	(XIII) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$	100	temp. amb., 15 min, puis 2 h, 70°C	63	94

^a Température de la réaction et durée. ^b Le taux de transformation est de 100%. Rendement après lavage à l'eau glacée extraction du milieu au pentane et distillation des énoxyxilanes. ^c Il se forme d'abord le produit d'addition $\text{CH}_3\text{C}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]=\text{CHCH}_2\text{I}$ [11].

l'iodure de sodium (0.062 mol), dissout dans l'acétonitrile (62 cm³) au mélange cétone (0.05 mol), triéthylamine (0.062 mol), chlorotriméthylsilane (0.062 mol); avec les aldéhydes, on additionne à température ambiante le mélange aldéhyde (0.05 mol), triéthylamine, (0.05 mol) iodure de sodium (0.05 mol) acétonitrile (50 cm³) au triméthylchlorosilane (0.05 mol). A la fin de l'addition on peut observer, par RMN, la disparition de l'aldéhyde, la formation d'un peu d'énoxysilanes (*Z*) et la présence d'un produit intermédiaire, non encore totalement identifié qui par chauffage à 70°C durant 2 h se décompose et conduit à la formation exclusive d'énoxysilane. Avec l'isovaleraldéhyde XII, nous avons pu isoler le produit intermédiaire et observer, lors de sa décomposition thermique, la formation des énoxysilanes (*Z* et *E*) et de Et₃NH⁺I⁻.

Dans le cas des cétones dissymétriques, nous notons que du point de vue régiosélectivité, à l'exception de la butanone, les énoxysilanes majoritaires sont ceux présentant la double liaison du côté le moins substitué. La comparaison des résultats obtenus avec les dérivés II, III et V, II et VII, et IV et VII montre que le facteur stérique semble jouer un rôle prépondérant dans l'orientation de la réaction.

La méthyl-2 cyclohexanone, conduit majoritairement à l'isomère le plus substitué, ce résultat surprenant par rapport aux précédents notamment celui concernant l'éthyl, isopropyl cétone doit être vraisemblablement lié à l'intervention d'une isomérisation sous l'influence des ions iodures. De plus l'orientation de l'énolisation est stéréosélective, l'isomère *Z* est obtenu exclusivement (cas des cétones II, III et VI) ou majoritairement (cas de VII et des aldéhydes XII et XIII). Par chauffage nous avons constaté dans certains cas l'isomérisation partielle des énoxysilanes; du dérivé le moins vers le plus substitué d'une part et de la forme *Z* vers la forme *E* d'autre part. Ainsi dans le cas de la cétone III, le mélange d'énoxysilanes isolés maintenu pendant 30 min à 180°C (cf. Tableau 1) conduit à: CH₂=C(CH₂CH₂CH₃)OSi(CH₃)₃ (39%), CH₃CH₂CH=C(CH₃)OSi(CH₃)₃ (61%) (*Z*: 75%, *E*: 25%).

La grande stéréosélectivité en faveur de la forme *Z* diffère de celle couramment observée [5 à 8] et est analogue à celle constatée par utilisation du couple triméthylsilylacétate d'éthyle/fluorure de tétrabutylammonium [9] (méthode valable uniquement pour les cétones) ou du bis(triméthylsilyl)-acétamide/HMPT sodium [10]. Dans le cas des aldéhydes la diminution de stéréosélectivité est certainement liée au chauffage nécessaire à la décomposition du composé intermédiaire. Le remplacement de la triéthylamine par l'hexaméthyldisilazane n'apporte aucune modification aux résultats obtenus; ainsi dans le cas de l'isovaleraldéhyde nous observons une transformation totale de l'aldéhyde et la formation de 67% d'isomère *Z* contre 63% avec la triéthylamine. Cependant l'utilisation de ce réactif entraîne la formation, au cours de l'extraction, de quantités importantes de siloxane qui peut gêner la purification des énoxysilanes (cas de l'acétone par exemple).

Par ailleurs l'utilisation de LiI, réactif connu pour favoriser l'aldolisation [11], à la place de NaI modifie notablement l'évolution de la réaction. Ainsi dans le cas de l'heptanal à côté des énoxysilanes *Z* et *E* (2/1) on isole un mélange d'aldol silicié CH₃(CH₂)₄CH(CHO)CH(OSi(CH₃)₃)(CH₂)₅CH₃ et d'aldéhyde α

insaturée $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{CH}=\text{O})=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$. Les rendements en produits isolés sont très faibles de l'ordre de 10%.

Enfin, avec la méthyl vinyl cétone XI, nous avons observé, au terme de l'addition des réactifs, la formation exclusive de l'énoxysilane β iodé $\text{CH}_2\text{ICH}=\text{C}(\text{OSiCH}_3)_3\text{CH}_3$ [12], ce dernier par chauffage du milieu réactionnel 12 h à 100°C se transforme en conduisant au triméthylsiloxy-2 butadiène-1,3 (Rdt.: 80%).

Bibliographie

- 1 R.D. Miller et D.R. McKean, *Synthesis*, (1979) 730.
- 2 T. Morita, Y. Okamoto et H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2523; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 874; G.A. Olah, S.C. Narang, B.G.B. Gupta et R. Malhotra, *Synthesis*, (1979) 61; *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1247; T. Morita, S. Yoshida, Y. Okamoto et H. Sakurai, *Synthesis*, (1979) 379; H.A. Staab et A. Doehling, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2019.
- 3 B.O. Pray, L.H. Sommer, G.M. Goldberg, G.T. Kerr, P.A. Di Giorgio et F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 433.
- 4 (a) M. Kumada et M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 57 (1954) 175; H. Sakurai, A. Shirahata, K. Sasaki et A. Hosomi, *Synthesis*, (1979) 740; D.E. Seitz et L. Ferreira, *Synthetic Comm.*, 9 (1979) 931; G. Olah, S.C. Narang, B.G.B. Gupta, R. Malhotra, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 648.
- 4 (b) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2755; T.L. Ho et G. Olah, *Synthesis*, (1977) 417.
- 4 (c) M.E. Jung et T.A. Blumenkopf, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3657; L. Birkofer et E. Kraemer, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2776.
- 4 (d) M.G. Voronkov et Y.I. Khudobin, *Izv. Akad. Nauk SSSR otd. Khim. Nauk*, (1956) 713; M.E. Jung et M.A. Lyster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 968; *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 3761.
- 4 (e) K.A. Andrianov, V.V. Astakin, D.A. Kochin et I.V. Sukhanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 31 (1961) 3410; K.A. Andrianov, V.V. Astakin et D.A. Kochin, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, otd. Khim. Nauk*, (1962) 1852.
- 4 (f) E.W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4406; E.W. Abel, D.A. Armitage et R.P. Bush, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2455.
- 5 *Sté. Us. Chim. Rhône Poulenc, Brevet Fr.*, No. 1436 568 (cl. Co 7f), 12 Oct. 1964.
- 6 G.A. Olah, G.G.B. Gupta, S.C. Narang et R. Malhotra, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 4272.
- 7 H.O. House, L.F. Czuba, M. Gall et H.D. Olhstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 8 P. Gerval et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 137; L. Birkofer et H. Dickopp, *Chem. Ber.*, (1969) 102; E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dedier, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 297; E. Frainnet et R. Bourhis, *ibid.*, 93 (1975) 309; Y. Nagai, *Japan Patent*, No. 74-20, 123 (cl. 16B 941, 22 Feb. 1974); G. Simchen et W. Kober, *Synthesis*, (1976) 259.
- 9 E. Nakamura, K. Hashimoto et I. Kuwafima, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2079; E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu et I. Kuwajima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2346.
- 10 J. Dedier, P. Gerval et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) 183.
- 11 R.G. Kelleher, M.A. Mc Kervey et P. Vibuljan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 486.
- 12 R.D. Miller et D.R. Mc Kean, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2305.