

### Preliminary communication

## NOUVELLE SYNTHÈSE RÉGIOSELECTIVE DE $\beta$ -ALCOXYCÉTONES A PARTIR D'ÉNOXYSILANES ET DE TRIÉNOXYSILANES ENGENDRES *in situ*

CHRISTOPHE ROCHIN, ODILE BABOT et FRANÇOISE DUBOUDIN

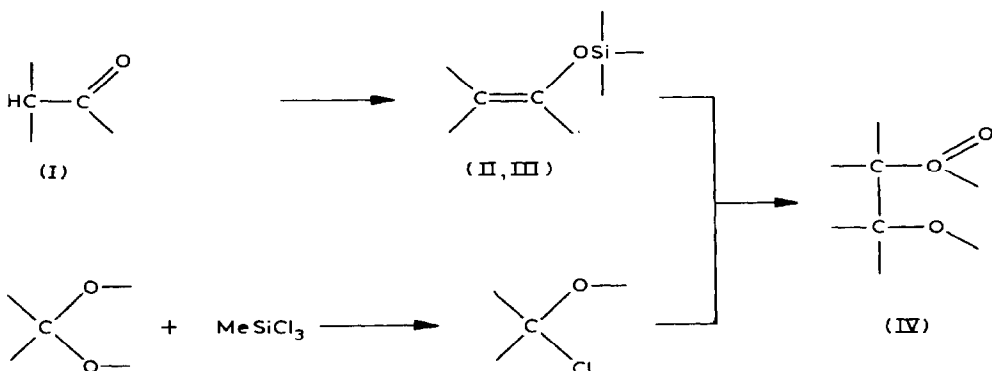
*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS(UA 35)  
 Université de Bordeaux I 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)*

(Reçu le 8 octobre 1984)

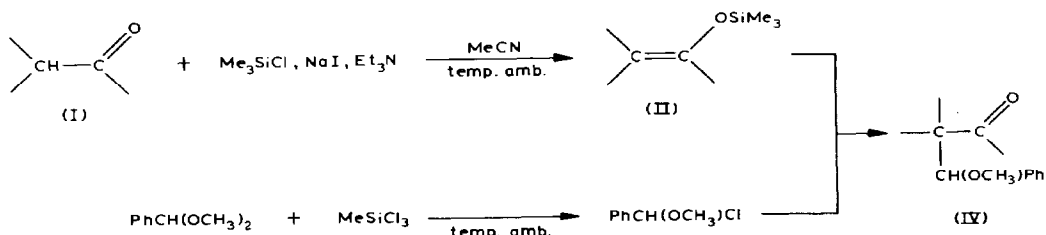
### Summary

An easy, regiospecific, route to  $\beta$ -alkoxyketones based on the use of methyltrichlorosilane for *in situ* generation of  $\alpha$ -chloroethers and trienoxyasilanes is described.

Les  $\beta$ -alkoxycétones sont souvent utilisées comme synthons d' $\alpha$ -étones. Leurs préparations par alkoxylation d'éthers d'énol triméthylsiliés ont fait l'objet de nombreux travaux [1]. Elles utilisent comme réactif un acétal ou bien un éther  $\alpha$ -chloré, en présence de divers catalyseurs, parfois onéreux, afin d'améliorer la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction [2–8].. Nous proposons ici une méthode utilisant un énoxysilane préparé *in situ*, ainsi qu'un éther  $\alpha$ -chloré non isolé obtenu par coupure de la liaison carbone-oxygène d'un acétal par le trichlorométhylsilane. Le schéma de la réaction est le suivant:

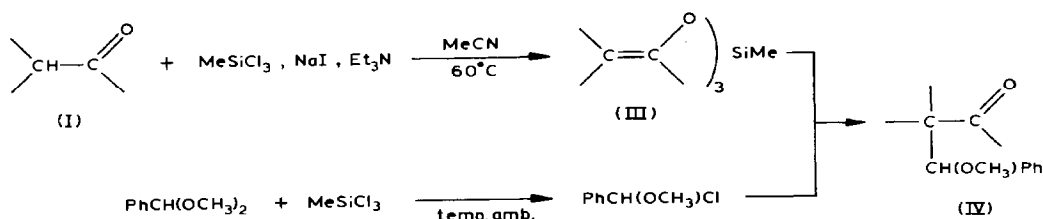


L'originalité de cette préparation réside d'une part dans la mise au point d'une méthode d'obtention des éthers  $\alpha$ -chlorés. Elle évite donc la manipulation de ces produits connus pour leur très grande toxicité. D'autre part, la transformation in situ de la cétone de départ soit en monoénoxysilane, soit en trisénoxysilane permet de contrôler la régiosélectivité de la réaction. Elle offre donc l'avantage de supprimer des étapes de purification. Elle s'effectue dans des conditions très douces, le plus souvent à température ambiante avec de bons rendements calculés à partir du dérivé carbonyle. Nous avons utilisé au cours de ce travail l'acétal diméthylque du benzaldéhyde pour préparer l'éther  $\alpha$ -chloré correspondant. Lorsque les monoénoxysilanes sont les intermédiaires réactionnels, le bilan de la préparation devient:



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

On constate une forte régiosélectivité en faveur de l'attaque sur le carbone le plus dégagé en  $\alpha$  du carbonyle. Ce résultat s'explique par la formation préférentielle de l'isomère cinétique lors de la préparation in situ de l'énoxysilane. Toutefois, on observe par rapport à l'énoxysilane une diminution de la régiosélectivité (cétone Ia: IIa/IIa' 5/95 alors que l'on obtient IVa/IVa' 20/80) ainsi qu'une perte de stéréosélectivité (cétone Ic: IIc (100% *Z*) alors que l'on obtient IVc (50/50 *érythro/thréo*)). Ces observations nous ont conduits à envisager l'utilisation des trisénoxysilanes. Ainsi, le bilan de la préparation devient [10]:



En effet, nous avons constaté lors de leur préparation in situ une très forte régiosélectivité en faveur de l'isomère thermodynamique. Les résultats obtenus avec les trisénoxysilanes sont résumés dans le Tableau 2. On note une complémentarité de régiosélectivité par rapport aux produits IV obtenus à partir des monoénoxysilanes II (cétone Ia: IVa/IVa' 25/75 avec IIa/IIa' et IVa/IVa' 90/10 avec IIIa/IIIa'). De plus, on remarque que la régiosélectivité de la réaction est renforcée par rapport à celle que laisserait attendre les résultats acquis lors de la synthèse des trisénoxysilanes (cétone Ia: IVa/IVa' 90/10 alors que l'on a IIIa/IIIa' 75/25).

Ainsi dans un premier temps, nous préparons les monoénoxysilanes ou trisénoxysilanes selon les modes opératoires décrits dans les refs. 9 et 10. Paral-


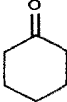

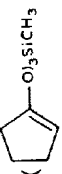

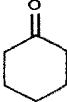
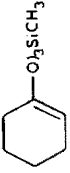
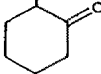
$\beta$ -ALCOXYCETONES IV OBTENUES A PARTIR DE MONOÉNOXYSIANES II ET PhCH(OCH<sub>3</sub>)Cl

I Dérivés carbonyles	II Monoénoxyisanes	%	IV $\beta$ -Alcoxycétones	% <sup>a</sup>	Rdt. %
Ia (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCOCH <sub>3</sub>	IIa (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> C=CCH <sub>3</sub>   OSiMe <sub>3</sub>	20	IVa (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CCOCH <sub>3</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	25	65
Ib (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	IIb (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH=CCH <sub>3</sub>   OSiMe <sub>3</sub>	80	IVa' (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCOCH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	75	
Ic H <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	IIc H <sub>2</sub> CCH=CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   OSiMe <sub>3</sub>	5	IVb (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCHCOCH <sub>3</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	20	thréo/érythro 55/45 68
Id H <sub>3</sub> CCOCH <sub>3</sub>	IId H <sub>2</sub> C=CCH <sub>3</sub>   OSiMe <sub>3</sub>	100 Z	IVb' (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	80	
Ie	IIe	95	IVc H <sub>2</sub> CCHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	thréo/érythro 55/45	65
If	IIf		IVd H <sub>3</sub> CCOCH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	60	
Ig	IIg		IVe	20/80 thréo/érythro	55
Ih	IIh		Iv	35/65 thréo/érythro	63

<sup>a</sup> L'attribution des dérivés *erythro* et *threo* est déterminée par comparaison de la constante de couplage <sup>3</sup>J(H) du système >CH-CH(OCH<sub>3</sub>)Ph, sachant que J(*threo*) est plus grande que J(*erythro*).

TABLEAU 2

 $\beta$ -ALCOXYCETONES IV OBTENUES A PARTIR DE TRISENOXYSI LANES III ET PhCH(OCH<sub>3</sub>)Cl

I	Dérivés carbonyles	III	Trisénoxysilanes	%	IV	$\beta$ -Alcoxycétones	%	Rdt. (%)
Ia	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCOCH <sub>3</sub>	IIIa	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> C=CCH <sub>3</sub> , $\alpha$ O <sub>n</sub> SiCH <sub>3</sub>   O <sub>n</sub> SiCH <sub>3</sub>   CH=CH <sub>2</sub>	75	IVa	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CCOCH <sub>3</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	90	63
Ib	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	IIIa'	(H <sub>3</sub> C)CHC=CH <sub>2</sub>   O <sub>m</sub> SiCH <sub>3</sub>	25	IVa'	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCOCH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	10	
Ic	H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	IIIb	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH=CCH <sub>3</sub>   O <sub>n</sub> SiCH <sub>3</sub>   O <sub>n</sub> SiCH <sub>3</sub>   C=CH <sub>2</sub>	65	IVb	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCHCOCH <sub>3</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	75 (thréo/érythro) 70/30	56
Id	H <sub>3</sub> CCOCH <sub>3</sub>	IIIb'	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>   O <sub>m</sub> SiCH <sub>3</sub>	35	IVb'	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph	25	
Ie		IIIc	H <sub>3</sub> CCH=CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   O <sub>3</sub> SiCH <sub>3</sub>		IVc	H <sub>3</sub> CCHCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH(OCH <sub>3</sub> )Ph		58
If		IIId	H <sub>2</sub> C=CCH <sub>2</sub>   O <sub>3</sub> SiCH <sub>3</sub>		IVd	H <sub>3</sub> CCOCH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> )Ph		55
Ic		IIIe			IVe		5/95 thréo/érythro	60
If		IIIf			IVf		45/55 thréo/érythro	65

<sup>a</sup> L'existence de différents régio- et stéréoisomères ne nous permet pas d'écrire la formule exacte des trisénoxysilanes. Cependant, il est possible d'indiquer globalement les pourcentages des régio- et stéréoisomères.

lèlement, on prépare l'éther  $\alpha$ -chloré par condensation de l'acétal correspondant sur le trichlorométhylsilane en quantité stoechiométrique dans l'acétonitrile anhydre. Dans un deuxième temps, on condense, au sein même du milieu réactionnel du mono ou trisénoxyasilane, le chloroéther à 0° C ou à température ambiante. L'extraction est réalisée dès la fin de la réaction. Etant donnée la fragilité thermique des éthers formés, ces produits sont purifiés par la technique de flash-chromatographie [11,12] (éluant: éther de pétrole (Eb < 55° C)/éther éthylique 3/1).

Les produits IV ont les caractéristiques spectrales IR ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ )/RMN  $^1\text{H}$  suivantes: IVa: 1740/7.3(5H,s); 4.5(1H,s); 3.2(3H,s); 2.2(3H,s); 1.3(6H,m). IVa': 1745/7.3(5H,s); 4.7(1H, partie X du ABX); 3.2(3H,s); 3.1–2.5 (2H, partie AB du ABX); 1.1(6H,m). IVb: 1710/dérivé *thréo* 7.2 (5H,s); 4.3(1H,  $^3J(\text{H})$  10 Hz); 3.1(3H,s); 1.6(3H,s); 1.1–0.8(7H,m). Dérivé *érythro* 7.2(5H, s); 3.9(1H,  $^3J(\text{H})$  8 Hz); 3.1(3H,s); 1.6(3H,s); 1.1–0.8(7H,m). IVb': 1710/7.2 (5H,s); 4.5(1H, partie X du ABX); 3.2(3H,s). IVc: 1720/dérivé *thréo* 7.35(5H, s); 4.20(1H,d  $^3J(\text{H})$  10.5 Hz). Dérivé *érythro* 7.25(5H,s); 4.30(1H,d  $^3J(\text{H})$  8.0 Hz). IVd: 1710/7.10(5H,s); 4.40(1H, partie X du ABX); 3.1(3H,s); 3.0–2.2 (2H,m partie AB du ABX); 2.0(3H,s). IVe: 1745/dérivé *thréo* 7.30(5H,s); 4.7(1H,d  $^3J(\text{H})$  5 Hz); 3.26(3H,s); 2.4–1.5(7H,m). Dérivé *érythro* 7.35(5H,s); 4.8(1H,s élargi); 3.05(3H,s); 2.4–1.5(7H,m); IVf: 1720/dérivé *thréo* 7.20 (5H,s); 4.45(1H,d  $^3J(\text{H})$  7.5 Hz); 3.15(3H,s); 2.60–1.30(9H,m). Dérivé *érythro* 7.25(5H,s); 4.65(1H,d  $^3J(\text{H})$  4.2 Hz); 3.10(3H,s); 2.60–1.30(9H,m).

Ce travail illustre donc une nouvelle fois [13] la grande réactivité potentielle en synthèse organique du trichlorométhylsilane, sous-produit industriel mal valorisé.

## Bibliographie

- 1 E. Colvin, *Silicon in organic synthesis*, Butterworths, 1980, p. 222–229 et réf. citées.
- 2 A. Hosomi, Y. Sakata et H. Sakurai, *Chem. Lett.*, (1980) 405.
- 3 H. Sakurai, K. Sasaki et A. Hosomi, *Chem. Soc., Japan*, 56 (1983) 3195.
- 4 S. Murata, M. Suzuki et R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3248.
- 5 S. Murata, M. Suzuki et R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2527.
- 6 T. Shano, I. Nishigushi, T. Komamura et M. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 984.
- 7 A. Hosomi, S. Iifima et H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 547.
- 8 I. Paterson et I. Fleming, *Tetrahedron Lett.*, 11 (1979) 995.
- 9 P. Cazeau, F. Moulines, O. Laporte et F. Duboudin, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) C9.
- 10 C. Rochin, O. Babot, F. Moulines et F. Duboudin, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C7.
- 11 W.C. Still, M. Kahn et J. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1979) 2923.
- 12 D.F. Taber, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1351.
- 13 F. Duboudin, P. Cazeau et O. Laporte, *Synthesis*, 3 (1982) 212.