

### Preliminary communication

---

## Utilisation de $\text{Me}_3\text{SiI}$ préparé in situ pour l'obtention de bis(triméthylsiloxy-1,3) diène-1,3

O. Babot, P. Cazeau, et F. Duboudin\*

*Laboratoire de Chimie organique et organométallique (UA 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 3 mars 1987)

### Abstract

The in situ generation of iodotrimethylsilane, in the presence of triethylamine, is a convenient route to 1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diene.

---

Les bis(triméthylsiloxy-1,3) diènes-1,3 sont des synthons importants en chimie organique utilisés dans des réactions de cycloaddition ou de fonctionalisation des dicétones 1,3 [1]. Diverses préparations de ces diènes ont été proposées. Elles font intervenir soit des réactifs siliciés élaborés tels que le trifluorométhane sulfonate de triméthylsilyle [2,3] et le bis(triméthylsilyl) acétamide [4,5], ou bien des conditions opératoires particulières avec le réactif  $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [6] ou bien des temps de réaction longs avec  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  [7] ou  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  [8].

Il nous a paru intéressant de mettre au point une méthode d'obtention de ces composés qui soit simple et qui permette de les faire réagir ensuite sans les isoler afin d'éviter leur polymérisation qui constitue une restriction à leur utilisation.



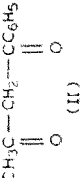

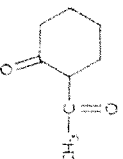
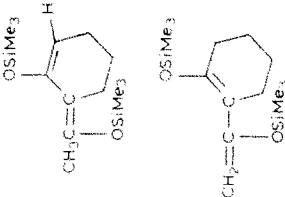
Les résultats acquis précédemment [9] nous ont conduit à utiliser le réactif  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  et du pentane pour extraire du milieu réactionnel le diénoxy-silane formé. Selon les cétones, deux protocoles opératoires ont été optimisés. Avec les cétones I, II et III, on additionne lentement (0.5 h) à température ambiante l'iodure de sodium (0.055 mole), dissout dans l'acétonitrile (50 ml) au mélange cétone (0.025 mole), triéthylamine (0.055 mole), chlorotriméthylsilane (0.055 mole).

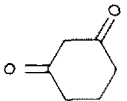
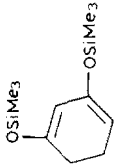
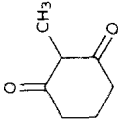
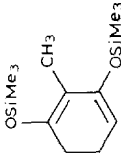
Dès la fin de l'addition on ajoute du pentane (20 ml) afin d'éviter la polymérisation du diénoxy-silane formé et on laisse agiter 15 min pour terminer la réaction. Avec les cétones IV et V, on additionne successivement la triéthylamine (0.055 mole) et le triméthylchlorosilane (0.055 mole) au mélange refroidi: cétone (0.025 mole), pentane (20 ml) puis on ajoute, par un goutte à goutte très lent, l'iodure de sodium (0.055 mole) dissout dans l'acétonitrile (50 ml). Dès la fin de l'addition par spectroscopie infrarouge, on constate la transformation totale de la cétone en diénoxy-silane. Dans tous les cas, l'extraction au pentane de la phase acétonitrile (4

(suite sur la page C60)

Tableau 1

Données physiques des énoxyxilanes obtenus à partir des cétones I-V

Dérivés carbonylés		Énoxyxilanes		Rdt. (%)	Eb (°C/mmHg)	Z/E	IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^1\text{H}$ dans $\text{CCl}_4$ $\delta$ (ppm) <sup>a</sup>
	(I)			96	78/0.1	58/42	1650 ép 1640	0,22; 0,25; 0,27 (s, s, s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ), 1,95 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ) Z: 4,04 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 4,09 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 5,15 (s, 1H, CH=) E: 4,29 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 4,59 (s, 1H, CH=), 4,69 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =)
	(II)			80	124/0.5	6/94	1650 ép 1622	0,18; 0,22 (s, s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ) Z: 4,10 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 4,16 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =) 5,57 (s, 1H, CH=) E: 4,47 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 4,92 (s, 1H, CH=) 5,47 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 7,3-7,9 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
	(III)			(92)		<sup>b</sup>	1610 1640	0,2 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ), 1,4-2,3 (m, 7H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> -C=), 4,63(t, J 4 Hz, 1H)
				65	102/0.5		1620	0,2 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ), 1,4-2,3 (m, 8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 4,17 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =), 4,3 (s, 1H, CH <sub>2</sub> =)
				(8)			1640	

 (IV)		60	c	1602	0.20-0.23 (s, s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ), 2.2 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), 4.6 (d,t, J 2 Hz, J 4 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> =) 4.96 (d, J 2 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> =)
 (V)		70	60/0.01	1620 1668	0.18 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ), 1.6 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.16 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.56 (m, 1H, CH=)

<sup>a</sup> Ref. TMS. <sup>b</sup> Non déterminé. <sup>c</sup> Produit stable qu'en solution dans le pentane, évolue lors de sa distillation.

fois 30 ml de pentane anhydre) est réalisée immédiatement après la disparition totale de la cétone.

La facilité d'hydrolyse des diénoxy-silanes impliquent de travailler impérativement sous atmosphère inerte (argon). Ces produits thermiquement fragiles sont purifiés par distillation sous vide de la pompe à palettes ou à diffusion.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Avec la pentadione-2,4 et la phényl-1 butadione-1,3, nous observons la formation des deux stéréoisomères *Z/E* dont le dosage a été réalisé à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$ . L'attribution des signaux aux deux stéréoisomères a été faite en tenant compte des résultats de Vyazankin et coll. [8] qui utilisent  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  et  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  comme réactifs et qui obtient donc avec ce dernier réactif un seul diastéréoisomère de configuration parfaitement déterminée.

Les résultats obtenus sont analogues à ceux de Simchen et coll. [2,3] tant du point de vue rapidité de la réaction que rendement mais on utilise le réactif  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . NaI de manipulation plus aisée que  $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$ . Avec l'acétyl-2 cyclohexanone, nous constatons que le triméthylsiloxy-1 (triméthylsiloxy-1 vinyl)-2 cyclohexène-1 (produit exclusif de la réaction avec  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ ), constitue le produit minoritaire de la réaction avec  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . NaI.

Notons enfin qu'avec la cyclopentadione-1,3, le diénoxy-silane se révèle particulièrement instable dans le milieu réactionnel: il ne nous a pas été possible de l'isoler même si sa formation est constatée par spectrométrie RMN  $^1\text{H}$ .

Leur utilisation in situ dans des réactions de cycloaddition (la dichloro-1,6 *para*-quinone est le diénophile) ou des réactions de fonctionalisation des dicétones-1,3 (le sel d'Eschenmoser  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  est alors le réactif) a été abordée.

## Bibliographie

- 1 P. Brownbridge, *Synthesis*, (1983) 85.
- 2 K. Krägeloh et G. Simchen, *Synthesis*, (1981) 30.
- 3 K. Krägeloh, G. Simchen et K. Schweiker, *Liebigs Ann. Chem.*, (1985) 2352.
- 4 D.W. Cameron, G.I. Feutrill et P. Perlmutter, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 3273.
- 5 D.W. Cameron, C. Conn et G.I. Feutrill, *Aust. J. Chem.*, 34 (1981) 1945.
- 6 C. Brisson et P. Brassard, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 1810.
- 7 T. Ibuka, Y. Ito, Y. Mori, T. Aoyama et Y. Inubushi, *Synth. Commun.*, 7 (1977) 131.
- 8 B.A. Gostevskii, O.A. Kruglaya, A.I. Albanov et W.S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 157.
- 9 P. Cazeau, F. Moulines, O. Laporte et F. Duboudin, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) C9; P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babot et J. Dunoguès, *Tetrahedron*, à paraître; P. Cazeau, thèse: doctorat "ès-Sciences" Bordeaux 1984.