

NOUVELLES FONCTIONNALISATIONS A PARTIR DE CYCLOPROPANES SILICIÉS

MICHELINE GRIGNON-DUBOIS et JACQUES DUNOGUÈS

*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 27 décembre 1985)

Summary

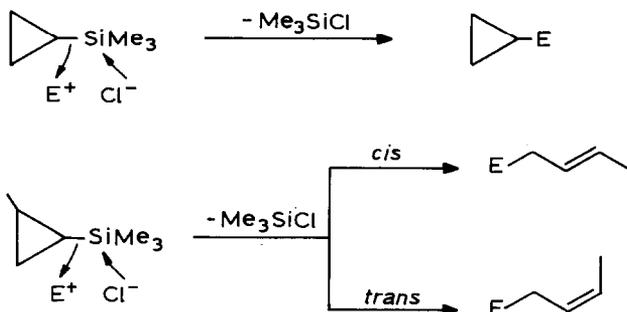
cis- and *trans*-1,2-Bis(triméthylsilyl) cyclopropane react with triméthylsilyl chloro-sulfonate or acetyl chloride/aluminium chloride to afford the *trans*-sulfonyl or -acetyl derivatives resulting from substitution of one triméthylsilyl group without ring opening. The results confirm the effect of the triméthylsilyl group previously observed for triméthylsilylcyclopropane. In contrast *cis*- and *trans*-1-triméthylsilyl 2-(triméthylsilylméthyl)cyclopropane undergo facile diacylation with ring opening. This reaction offers a new, competitive access to bifunctional butenes and especially to diacyl derivatives.

Résumé

Le bis(triméthylsilyl)-1,2 cyclopropane (*cis* ou *trans*) réagit avec le chloro-sulfonate de triméthylsilyle ou le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium pour donner le dérivé sulfonique ou acétylé *trans* résultant de la substitution d'un seul groupe triméthylsilyle sans ouverture du cycle. Ceci confirme l'effet du groupe triméthylsilyle constaté précédemment avec le triméthylsilylcyclopropane. Par contre, le triméthylsilyl-1 triméthylsilylméthyl-2 cyclopropane *cis* ou *trans* subit une diacylation facile avec ouverture du cycle, ce qui ouvre une voie d'accès originale et compétitive aux butènes difonctionnels et, en particulier, diacylés.

Nous avons précédemment montré que le triméthylsilylcyclopropane réagissait avec les électrophiles par substitution du groupe silyle et permettait ainsi la fonctionnalisation du cyclopropane [1]. Cette réactivité originale serait due à l'existence d'une conjugaison de type ($p \rightarrow d$) π entre les orbitales d vacantes du silicium et les orbitales courbes du cycle [2] qui appauvrirait en électrons ce dernier au profit de la liaison C_{cycle}-Si. L'introduction d'un groupe méthyle en position 2 permet de

compenser cet effet et on assiste alors à l'ouverture du cycle qui est régio- et stéréosélective [3]:



Dans ce contexte, il paraissait intéressant d'envisager le cas de **1** et **2*** et de comparer la réactivité des isomères *cis* et *trans*:

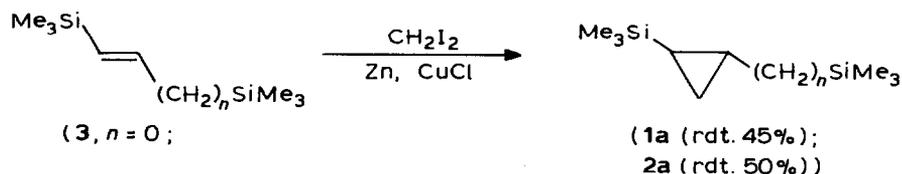


Ces composés étant peu ou pas connus, nous avons tout d'abord envisagé leur préparation.

1. Synthèse des cyclopropanes siliciés **1** et **2**

1 avait été précédemment obtenu [4] par cyclopropanation du bis(triméthylsilyl)-1,2 éthylène (**3**) (rdt. 30%), mais aucune précision n'était donnée concernant la stéréochimie de **1** ni de son précurseur éthylénique.

Une bonne méthode de préparation de **3** et **4** de géométrie *trans* avait été proposée au Laboratoire [5,6]; leur cyclopropanation selon la méthode de Rawson et Harrison [7] nous a permis d'isoler **1a** et **2a** avec des rendements respectifs de 45 et 50%.



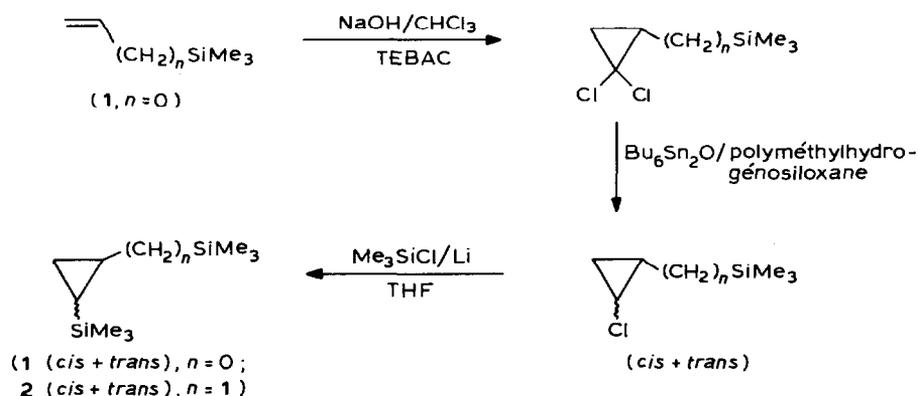
1a ainsi obtenu est identique au produit décrit par Mironov et coll. [4].

Le même procédé ne peut pas être utilisé dans le cas de **1b** et **2b** puisqu'il n'existe pas de synthèse satisfaisante des dérivés *cis* éthyléniques. En série bicyclique, l'utilisation de dichlorocyclopropanes nous avait permis d'obtenir aisément des isomères par ailleurs difficiles d'accès [8]. Ayant montré au Laboratoire que les dichlorocarbènes s'additionnent au vinyl- ou à l'allyltriméthylsilane avec de bons rendements [9], nous avons mis au point le Schéma réactionnel 1.

* Tout comme CH_3 , le groupe CH_2SiMe_3 a un effet donneur d'électrons et doit donc renforcer la densité électronique au niveau du cycle.

TABLEAU 1
SYNTHÈSE DE 1 ET 2
Rendement (%)

	Addition de $=\text{CCl}_2$	Réduction (<i>cis/trans</i>)	Silylation (<i>cis/trans</i>)
$n = 0$	50	95 (40/60)	66 (40/60)
$n = 1$	75	90 (40/60)	65 (50/50)



SCHEMA 1

Les rendements obtenus à chaque étape sont rapportés dans le Tableau 1 et on constate que les isomères siliés, *cis* et *trans*, sont obtenus en proportions sensiblement égales.

Remarque concernant la réduction

Elle met en jeu Bu_3SnH préparé in situ à partir de $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ et de polyhydrogénéosiloxane [10a].

Nous avons également utilisé LiAlH_4 [10b]: les rendements sont respectivement de 63% ($n = 0$) et 95% ($n = 1$) mais cela nécessite la mise en jeu de deux équivalents molaires de réducteur, ce qui pose ensuite des problèmes pratiques lors de l'isolement des produits.

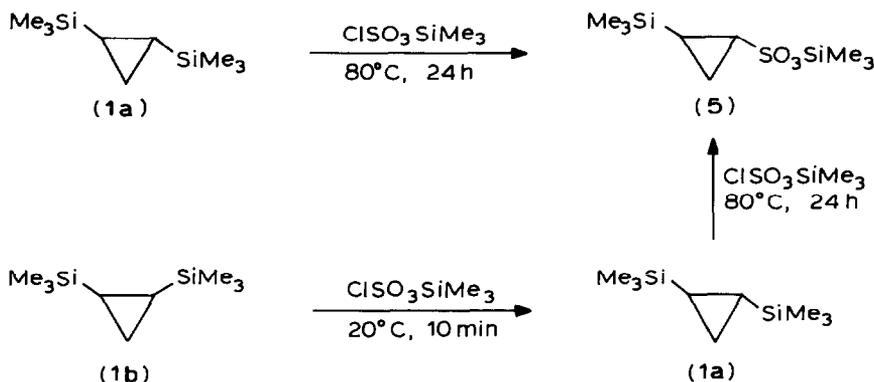
De plus, dans le cas où $n = 0$, nous avons essayé, sans succès, de remplacer $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ par du palladium sur charbon avec ou sans éthanol selon [11].

2. Réactivité électrophile de 1

Nous envisagerons l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle, qui est un agent de sulfonation à la fois doux et efficace [1b] et du complexe chlorure d'acétyle-chlorure d'aluminium.

Sulfonation par $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$

1a ne réagit pas à température ambiante. Par contre, après 24 h au reflux du cyclohexane, il conduit au triméthylsilyl-2 cyclopropylsulfonate de triméthylsilyle (5)



SCHEMA 2

avec un rendement de 70% (Schéma 2). La même réaction, réalisée au reflux du chlorure de méthylène, nécessite un temps de chauffage supérieur (rdt. 58% après 48 h). **5** réagit avec l'eau de manière exothermique avec libération de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ et formation de l'acide sulfonique correspondant **5a**, qui constitue le deuxième acide sulfonique α -cyclopropanique connu [16].

1b réagit instantanément à 20°C mais ne conduit pas à un produit de sulfonation: on isole quantitativement **1a** provenant de l'isomérisation spontanée de **1b** au sein du milieu réactionnel (Schéma 2). Ce résultat, a priori surprenant, n'est pas sans rappeler ce que nous avons observé par ailleurs avec le triméthylsilyl-9 bicyclo[6.1.0]nonane et le gaz chlorhydrique (*endo* \rightarrow *exo*) [8]. Les fortes contraintes stériques existantes dans **1b**, comme dans les dérivés bicycliques *endo*, pourraient être responsables de cette conversion. En effet, la RMN ^{29}Si montre [12a] que les deux groupes silyles seraient non pas en position éclipsée mais décalée: notons qu'une analyse aux rayons X du bis (triméthylsilyl)-1,8 naphthalène [12b] a montré que les liaisons C(1)Si et C(8)Si n'étaient pas coplanaires mais qu'il existait un angle de torsion de 57° .

Acétylation par $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$

L'acétylation de **1** par le complexe $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ dans le dichlorométhane (température ambiante, 60 h de réaction) conduit dans les deux cas, après hydrolyse, au même composé **6** qui n'était pas préalablement connu (**1a** \rightarrow 58% rdt.; **1b** \rightarrow 62% rdt):



Une analyse RMN ^1H à 270 MHz nous a permis de déterminer les déplacements chimiques δ (ppm) et les constantes de couplage J (Hz) suivants qui permettent sans ambiguïté [18] d'attribuer à **6** une stéréochimie *trans*. δ_1 1.8, δ_2 1.2, δ_3 0.8, δ_4 0.5; $J_{1,2}$ 4.0; $J_{1,3}$ 7; $J_{1,4}$ 6; $J_{2,3}$ 2.5; $J_{2,4}$ 10.5; $J_{3,4}$ 8.

La réaction procède donc par substitution d'un groupe silyle, la structure cyclique

n'étant pas affectée*. Dans le cas de **1b** (*cis*) l'isomérisation intervient vraisemblablement avant l'acétylation puisqu'il est connu que les isomérisations de cétones cyclopropaniques en présence de chlorure d'aluminium, lorsqu'elles interviennent, conduisent en général à l'ouverture du cycle [19].

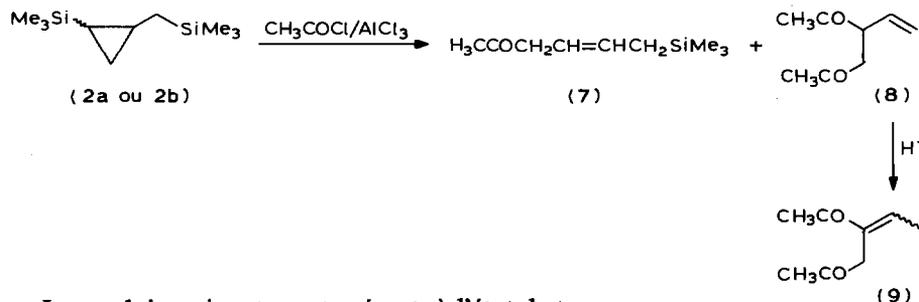
Nota. nous avons constaté que **1b** est stable en présence de chlorure d'aluminium. L'espèce responsable de l'épimérisation serait donc le complexe avec le chlorure d'acide.

3. Réactivité électrophile de **2**

Seule l'acylation sera envisagée puisque nous avons précédemment rapporté la sulfonation de ce dérivé [16].

2a et **2b** sont plus réactifs que **1a** et **1b**, ce qui peut être attribué à l'effet donneur d'électrons du groupe CH_2SiMe_3 ; l'acétylation ne nécessite que 2 h à -30°C et on ne constate pas de différences de réactivité entre les deux isomères.

Avec un équivalent de complexe $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$, ils conduisent au mélange de **7** (rdt. 10%) et **8** (rdt. 20%) à côté du produit de départ qui n'a pas réagi (30% de la quantité engagée sans épimérisation):



Les produits suivants sont présents à l'état de traces:

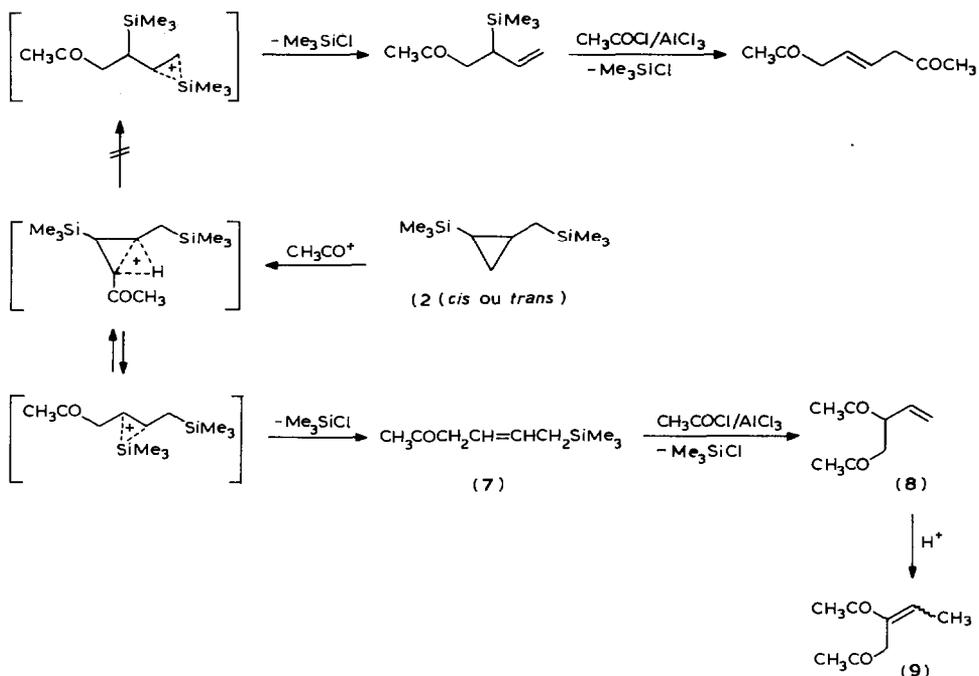


Avec deux équivalents de complexe, la réaction est totale et on isole la dicétone **8** avec 60% de rendement. En milieu acide elle s'isomérisé en **9**. La stéréochimie de **7** et **9** n'a pas pu être déterminée.

La réaction s'effectue donc avec ouverture du cycle. Il faut noter que **7**, qui possède un groupe silyle en position allylique, est plus réactif que le substrat, ce qui explique que la deuxième acylation soit spontanée; elle s'effectue alors normalement avec transposition allylique totale [13].

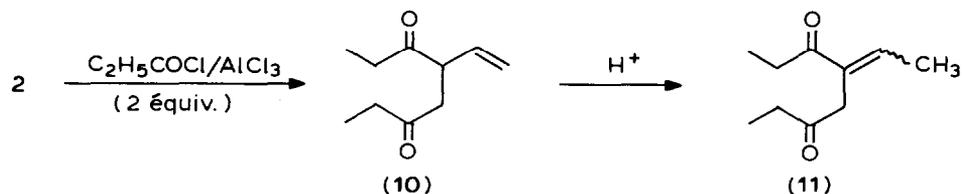
Le Schéma 3 permet de rendre compte de ces résultats: le groupe SiMe_3 oriente l'ouverture du cycle, le substituant CH_2SiMe_3 permettant pour sa part la deuxième fonctionnalisation.

* Il ne paraît pas raisonnable d'envisager le passage par une forme carbocationique (ou chlorée) linéaire $(\text{SiMe}_3)(\text{COCH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_2^+$ puisque nous n'avons jamais isolé de produits résultant de l'ouverture du cycle.



SCHEMA 3. Acétylation de 2 par le complexe $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$.

L'utilisation de chlorure de propionyle permet de la même manière d'isoler 10 avec 70% de rendement; 10 s'isomérisé en milieu acide conduisant à 11:



Les produits 8, 9, 10 et 11 sont, à notre connaissance, originaux. Ils illustrent l'aptitude de 2 à donner des butènes difonctionnels et notamment diacétylés: cette propriété est intéressante puisqu'en série purement carbonée, la diacétylation des oléfines est difficile et requiert des conditions très particulières [14]. D'autre part, en série siliciée, la diacétylation directe des bis(triméthylsilyl)-1,2 éthylène [15a], 2,3-cyclohexène [9] et 1,4-benzène [15b] n'a pas lieu et celle du bis(triméthylsilyl)-1,3 propène-1 n'a pas été clairement élucidée [15c]. Si l'on ajoute que les butènes diacétylés peuvent être soumis à des réactions de cyclisation, on peut conclure que la mise en oeuvre de 2 peut constituer une nouvelle stratégie en synthèse organique dans la perspective de difonctionnalisations.

Conclusion

Nous proposons une synthèse originale du bis(triméthylsilyl)-1,2 cyclopropane et du triméthylsilyl-1 triméthylsilylméthyl-2 cyclopropane. Simple de mise en oeuvre, elle permet d'accéder aux isomères *cis*, jusqu'alors inconnus, et *trans*.

Le bis(triméthylsilyl)-1,2 cyclopropane réagit avec les électrophiles tels que le chlorosulfonate de triméthylsilyle ou le complexe chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium. Ces réactions permettent de fonctionnaliser le cycle propanique par substitution de l'un des groupes silyles. Dans le cas de l'isomère *cis*, nous avons montré que la réaction débutait par une épimérisation du substrat conduisant quantitativement à l'isomère *trans*.

Le triméthylsilyl-1 triméthylsilylméthyl-2 cyclopropane nous a permis de comparer l'influence des deux groupes silyles. L'effet donneur de CH_2SiMe_3 augmente la réactivité du cycle et permet une double fonctionnalisation conduisant ainsi à des butènes diacylés habituellement inaccessibles à partir de monooléfinés disiliciés.

Tous les produits ainsi obtenus sont originaux et confirment l'intérêt des cyclopropylsilanes en synthèse organique.

Partie expérimentale

Cyclopropanation de 3 et 4. Elle est réalisée selon la méthode de Simmons-Smith, modifiée selon Rawson et Harrison [1,7].

Synthèse des dérivés chlorés Les *gem*-dichlorocyclopropanes sont obtenus selon [9]. Leur réduction est effectuée par $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ et un hydrogénométhylpolysiloxane industriel selon un mode opératoire précédemment décrit [20].

Silylation des monochlorocyclopropanes Nous avons fait réagir le réactif $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ selon un mode opératoire précédemment décrit [21]. Les isomères *cis* et *trans* sont séparés par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante, type Cadiot. Les points d'ébullition sont rapportés dans le Tableau 2.

Sulfonation de 1a Une solution de 0.03 mole de 1a et 0.03 mole de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ dans C_6H_{12} (préalablement distillé sur P_2O_5) est chauffée au reflux pendant 24 h. La réaction est suivie en RMN ^1H et on note la formation de Me_3SiCl (s à ~ 0.5 ppm). Lorsque tout le substrat a réagi, le solvant et Me_3SiCl sont éliminés sous vide. Le résidu est distillé: Eb $85^\circ\text{C}/0.3$ mmHg.

Sulfonation de 1b Elle est conduite comme précédemment et suivie en RMN ^1H ; on constate l'absence de Me_3SiCl , la disparition du signal à 0.02 ppm (SiMe_3 de 1b) et l'apparition d'un singulet à -0.07 compatible avec la formation de 1a. Le signal dû au chlorosulfonate de triméthylsilyle n'évolue pas. Le taux de conversion est de 80% après 5 h de réaction et de 100% après 24 h. Après hydrolyse, 1a est isolé par distillation (rdt. quantitatif).

Hydrolyse de 5 L'addition de 5 cm^3 d'eau à 1 gramme de 5 est exothermique et conduit à la formation de deux phases liquides: la phase supérieure est identifiée à l'hexaméthylidisiloxane, la couche inférieure étant une solution aqueuse de l'acide sulfonique 5a. Il est isolé par évaporation de l'eau sous la forme d'un hydrate à 1 molécule d'eau (rdt. quantitatif). Par neutralisation de la phase aqueuse au carbonate de sodium puis évaporation de l'eau, on obtient le sel de sodium correspondant.

Acylation de 2a et 2b Elle est effectuée à la rampe à vide, en utilisant 0.02 équivalent de complexe RCOCl/AlCl_3 pour 0.01 mole de substrat: dans un ballon à tubulure latérale, on place 0.02 mole d' AlCl_3 que l'on recouvre par 20 cm^3 de CH_2Cl_2 . L'ensemble étant refroidi à 0°C , on additionne 0.02 mole de chlorure d'acide. Au bout d'une heure à 0°C , la solution est rapidement dégazée. Le substrat (0.01 mole) en solution dans 10 cm^3 de CH_2Cl_2 est alors additionné à -90°C . Puis on laisse remonter la température jusqu'à -30°C (durée 2 h). En fin de réaction, le

solvant et Me_3SiCl formé sont éliminés sous pression réduite (trompe à eau). L'hydrolyse est conduite comme précédemment [1a]. Les produits d'acetylation sont purifiés par distillation ou par chromatographie sur silice (éluant CH_2Cl_2).

Résultats analytiques Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 457, les spectres de RMN ^1H sur un appareil Perkin-Elmer R-24 fonctionnant à 60 MHz; le chloroforme (δ 7.27 ppm) est la

TABEAU 2
CARACTÉRISTIQUES ANALYTIQUES ET SPECTRALES

Composé	Eb. (°C/mmHg)	Ir ^a $\nu(\text{cm}^{-1})$	RMN ^b ^1H ($\delta(\text{ppm})$ 60 MHz)
1a	72/80	3040; 2950; 1250; 850	1s à -0.07 (18 H) 2SiMe_3 ; 2t à -0.6 et +0.5 (4H)
1b	74/80	3040; 2950; 1250; 850	1s à +0.02 (18 H) 2SiMe_3 ; m de -0.3 à +1 (4 H)
2a	115/120	3080; 2990; 2970; 2900; 2860; 1250; 850	1s à 0.16 (9H) SiMe_3 ; 1s à 0.25 (9H) SiMe_3 ; 2m de -0.3 à -0.7 et de +0.3 à +0.7 (4H)
2b	117/120	3070; 3000; 2990; 2920; 2880; 1250; 850	1s à 0 (9H) SiMe_3 ; 1s à 0.01 (9H) SiMe_3 ; m de 0 à 1 (6H) CH_2 et H du cycle
5	85/0.3	1350; 1250; 1200; 1170; 920; 850	1s à 0.08 (9H) SiMe_3 ; 1s à 0.38 (9H) SiMe_3 ; spectre AA'BB'C; $\delta_{\text{AA}'}$ à 0.85; $\delta_{\text{BB}'}$ à 1.3; δ_{C} à 2.35
5a			1s à 0.07 (9H) SiMe_3 ; spectre AA'BB'C; $\delta_{\text{AA}'}$ à 1.0; $\delta_{\text{BB}'}$ à 1.5; δ_{C} à 2.5
6	30/25	1710; 1250; 850; 840	cf partie résultats (RMN) ^{13}C : (solvant CDCl_3) -2.7 (SiMe_3); 11.8 (CH_3); 14.0 (CH_2); 25.1 (CH); 29.2 (CH); 208.5 (C=O)
7		1730; 1640	1s à 0.1 (9H) SiMe_3 ; 1 m à 0.9 (2H) CH_2Si ; 1s à 2.05 (3H) CH_3CO ; 1d à 3 (2H) CH_2CO ; 1 m à 5.3 (2H) H éthyléniques
8		1720; 1640	1s à 1.9 (3H) CH_3CO ; 1s à 2.0 (3H) CH_3CO ; 1 m à 3 (2H); 1d de t à 3.6 (1H, J 4.5 et 9 Hz); 1 m de 5.25 à 6.5 (3H)
9		1710; 1660; 1620	1d à 1.7 (3H; J 7Hz) CH_3 ; 1s à 1.9 (3H) CH_3CO ; 1s à 2.1 (3H) CH_3CO ; 1s élargi à 3.1 (2H) CH_2CO ; 1q à 6.76 (1H, J 7 Hz) H éthylénique
10		1720; 1640	2t à 1 (6H, J 8 Hz) 2CH_3 ; 1q à 2.15 (4 H, J 8 Hz) 2CH_2 ; 1m à 2.8 (2H) CH_2CO ; 1m à 3.1 (1H); spectre ABC (H éthyléniques): δ_{A} à 5.7; δ_{B} à 6; δ_{C} de 6.2 à 6.8
11		1710; 1670; 1620	2t à 1 (6H) 2CH_3 ; 1d à 1.8 (3H, J 6,7 Hz) CH_3 ; 1m de 2.1 à 2.7 (4H) 2CH_2 ; 1s à 3.2 (2H) CH_2CO ; 1q à 6.8 (1H, J 6.7 Hz) H éthylénique

^a Film NaCl. ^b Les spectres ont été enregistrés dans CCl_4 à l'exception de celui de 5a enregistré dans D_2O .

référence interne, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet). L'ensemble des résultats analytiques est rapporté dans le Tableau 2. Les spectres de masse des produits nouveaux sont compatibles avec les formules proposées.

Bibliographie

- 1 (a) M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Synthesis*, (1976) 737; (b) *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1197; (c) *J. Chem. Res.*, S (1979) 6; M (1979) 379.
- 2 M. Grignon-Dubois, A. Marchand, J. Dunoguès, B. Barbe et M. Pétraud, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 19.
- 3 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 2883.
- 4 V.F. Mironov, V.D. Sheludyakov, V.V. Sherbinin et E.A. Viktorov, *Zhur. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 1796.
- 5 J. Dunoguès, J-P. Pillot, N. Duffaut et R. Calas, *C.R. Acad. Sci, Paris, Sér. C*, 278 (1974) 467.
- 6 J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoin et C. Biran, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C31.
- 7 R.J. Rawson et I.T. Harrison, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2057.
- 8 M. Ahra, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem.*, 271 (1984) 15.
- 9 M. Laguerre, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *Tetrahedron*, 37 (1981) 1161.
- 10 (a) J. Lipowitz et S.A. Bowman, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 162; (b) V.D. Novokreshchennykh, S.S. Mochalov, V.N. Kornyshev et Yu. S. Shabarov, *Zhur. Org. Khim.*, 15 (1979) 292.
- 11 D. Gary, H. Barnes Jr. travaux non publiés, cités dans *Aldrichimica Acta* 6 (1973) 2.
- 12 (a) M. Grignon-Dubois et M. Laguerre, à paraître. (b) R. Sooriyakumaran, P. Boudjouk et R.G. Garvey, *Acta Cryst. C* 41 (1985) 1348.
- 13 J. Dunoguès, *Ann. Chim. Fr.*, (1983) 135.
- 14 M. Grignon-Dubois et M. Cazaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* sous presse.
- 15 (a) J-P. Pillot, J. Dunoguès et R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 2143. (b) M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 831. (c) J-P. Pillot, communication privée.
- 16 M. Grignon-Dubois, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas, et B. Henner, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 135.
- 17 N. Duffaut, R. Calas et J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 512.
- 18 (a) J.L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1040; (b) K.L. Williamson, C.A. Landford et C.R. Nicholson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 762; (c) L.Vo- Quang et M.P. Simonnin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1534.
- 19 G. Combaut et L. Giral, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3710 et 3715.
- 20 G.L. Grady et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2014.
- 21 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 291.