

Preliminary communication

Aldéhydes α -silylés: préparation et propriétés nouvelles

L. Duhamel, J. Gralak et B. Ngono

*Unité Associée au CNRS 464, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen et IRCOF,
 76134 Mont Saint Aignan Cedex (France)*

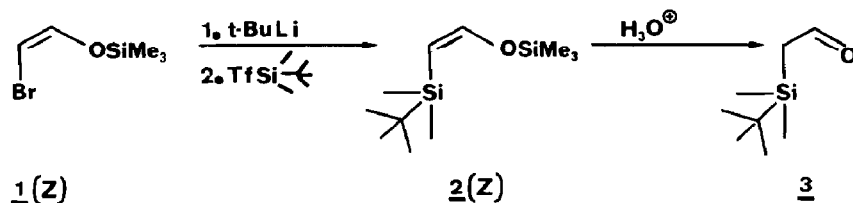
(Reçu le 15 décembre 1988)

Abstract

t-Butyldimethylsilyl acetaldehyde (**3**) is obtained from the hydrolysis of the (*Z*)- β -silylenoxysilane (**2**), prepared from (*Z*)-1-bromo-2-(trimethylsiloxy)ethylene by reaction with *t*-butyllithium followed by condensation with *t*-butyldimethylsilyl triflate. The lithium enolate of aldehyde **3** is prepared direct by reaction with lithium diisopropylamide or lithium hexamethyldisilazane; its condensation with trimethylchlorosilane leads to the (*E*)- β -silylenoxysilane (**2**) and with aldehydes, to α,β -ethylenic aldehydes (**4**).

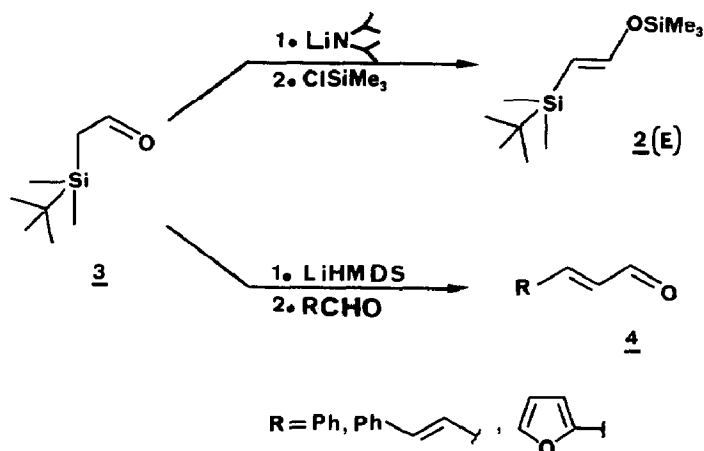
Les composés carbonylés α -silylés sont des intermédiaires importants qui sont principalement utilisés dans la réaction d'oléfination de Peterson [1,2]. Il existe de nombreuses voies d'accès aux cétones α -silylées, mais les méthodes de préparation des aldéhydes α -silylés sont plus rares [3–7].

Nous montrons que l'échange brome-lithium à partir du bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**1**(*Z*)) [8] suivi de la condensation avec le triflate de *t*-butyldiméthylsilyle, conduit à l'énoxysilane β -silylé (**2**(*Z*)), qui est aisément hydrolysé en milieu acide, en α -*t*-butyldiméthylsilyl acétaldéhyde (**3**).



L'aldéhyde **3** a déjà été préparé par silylation de la *N*-éthylidène cyclohexylamine suivie d'hydrolyse [3] et par transposition silapinacolique d' α,β -dihydroxysilane [5]. Il a été utilisé comme équivalent du cation vinyle [3,9].

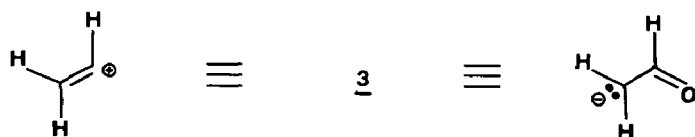
Nous avons constaté qu'il est possible d'obtenir l'énolate de lithium de l'aldéhyde **3**, directement par réaction du diisopropylamidure de lithium ou de l'amidure de



l'hexaméthylidisilazane, et de l'utiliser dans des condensations avec des électrophiles. L'action du triméthylchlorosilane a conduit à l'énoxysilane **2** de configuration (*E*) alors que la préparation directe de **2** à partir de l'aldéhyde **3** (ClSiMe_3 , Et_2O , ZnCl_2 cat., 48 h, 20°C), a fourni un mélange d'isomères (**2**(*E*)/**2**(*Z*) 89/11, rdt. 97%). La condensation avec le benzaldéhyde, le cinnamaldéhyde ou le furfuraldéhyde-2 a permis d'isoler après hydrolyse et chromatographie sur silice, les aldéhydes de vinylogation **4**(*E*) avec des rendements respectifs de 70, 60 et 64%.

La réaction avec l'acétophénone et la cyclohexanone, dans les mêmes conditions, n'a pas abouti.

L'aldéhyde **3** peut donc être considéré comme l'équivalent synthétique du cation vinyle [3] ou de l'anion de l'acétaldéhyde.



Partie Expérimentale

t-Butyldiméthylsilyl-2 triméthylsiloxy-1 éthylène (**2**(*Z*)). A 0.5 g de bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**1**, 2.56 mmol) en solution dans 12.8 ml d'éther anhydre à -70°C , on additionne sous argon, en 10 min, 3.1 ml d'une solution de *t*-butyllithium 1.5 M dans le pentane (4.6 mmol). Après 90 min à -70°C , on ajoute à cette température, en 16 min, une solution de 0.47 ml de trifluorométhane sulfonate de *t*-butyldiméthylsilyle fraîchement distillé (2.04 mmol) en solution dans 3 ml de THF anhydre. Après 4 min à -70°C , le mélange est placé à 0°C . Après 20 min à cette température, on additionne 2.5 ml d'une solution aqueuse à 5% de carbonate de sodium, extrait rapidement à l'éther, sèche sur MgSO_4 puis évapore les solvants: Rdt. brut 88%. IR (film): 1600 cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3): 0.05(s,6H); 0.25(s,9H); 0.93(s,9H); 4.27(d,1H, *J* 7.9 Hz); 6.82(d,1H, *J* 7.9 Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3): -4.06 ; -0.30 ; 27.24; 102.93; 152.85.

t-Butyldiméthylsilyl acétaldéhyde (**3**). Le mode opératoire précédent est utilisé; au lieu d'ajouter une solution de carbonate de sodium, on additionne 2.5 ml d'une

solution chlorhydrique 1.2 M, agite 5 min, extrait à l'éther (3 fois 10 ml), sèche sur MgSO₄, évapore les solvants et chromatographie sur florisol (éther de pétrole). Rdt. 60% à partir de 1. IR: CDCl₃ (cm⁻¹): 1600. RMN ¹H (CDCl₃): 0.1(s,6H); 0.9(s,9H); 2.3 (d,2H, J 4.7 Hz); 9.7(t,1H, J 4.7 Hz). Analyse Trouvée; C, 60.4; H, 11.4. C₇H₁₁OSi calc.%; C, 60.69; H, 11.46%.

t-Butyldiméthylsilyl-2 triméthylsiloxy-1 éthylène (2(E)). A une solution de 1.9 mmol de diisopropylamidure de lithium dans 7.6 ml de THF anhydre, refroidie à -70 °C, on additionne, sous argon, en 1 h, une solution de 0.3 g d'aldéhyde 3 (1.9 mmol) dans 3 ml de THF. Après 10 min à -70 °C, on ajoute en une fois 0.24 g de chlorure de triméthylsilyle fraîchement distillé (1.9 mmol). On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante en 90 min et le verse sur 2.5 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et 25 ml de pentane. Après 5 min d'agitation, on extrait au pentane, sèche sur MgSO₄ et évapore les solvants. Rdt. brut 68%. IR (Film, cm⁻¹): 1600; RMN ¹H (CDCl₃): 0.05(s,6H); 0.3(s,9H); 0.9(s,9H); 4.75(d,1H, J 14.7 Hz); 6.35(d,1H, J 14.7 Hz).

Aldéhydes 4(E). A une solution de 1.9 mmol de l'amidure de lithium de l'hexaméthylidisilazane (0.31 g d'HMDS (1.9 mmol) et 1.3 ml de butyllithium 1.46 M dans le pentane (1.9 mmol), dans 7.6 ml de THF anhydre, on additionne, sous argon, en 1 h, une solution de 0.3 g d'aldéhyde 3 (1.9 mmol) dans 3 ml de THF sec. Après 10 min à -70 °C, on ajoute 1.9 mmol d'aldéhyde en solution dans 3 ml de THF et laisse revenir à température ambiante en 90 min. On traite comme précédemment et chromatographie sur silice.

Bibliographie

- 1 D. Peterson, J. Org. Chem., 33 (1968) 780.
- 2 P.F. Hudrlik et D. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1464.
- 3 P.F. Hudrlik et A.K. Kulkarni, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6251.
- 4 J.J. Eisch et J.E. Galle, J. Org. Chem., 41 (1976) 2615.
- 5 R.F. Cunico, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 4269.
- 6 L. Birkofer et W. Quittmann, Chem. Ber., 118 (1985) 2874.
- 7 D. Enders et B.B. Lohray, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 351.
- 8 L. Duhamel, F. Tombret et Y. Mollier, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 1.
- 9 U. Schöllkopf, J. Nozulak et U. Groth, Tetrahedron, 40 (1984) 1409.