

Journal of Organometallic Chemistry, 397 (1990) 139–146
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21185

Alcynylsilanes fonctionnels

II *. Synthèse en une étape par voie organozincique d'éthers-oxydes cycliques à substituant propargyltrialkylsilyle

D. Mesnard et L. Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 27 avril 1990)

Abstract

A convenient one-pot synthesis of alkynylsilanes bearing a cyclic ether group is described.

Résumé

La préparation en une étape d'alcynylsilanes β -fonctionnalisés par un groupe éther-oxyde cyclique à trois, quatre, cinq ou six chaînons a été mise au point.

Introduction

Dans le mémoire précédent, nous avons mis en évidence l'action chimio- et régiosélective d'organozinciques **1a** et **1d** issus de bromures $R_3Si-C\equiv C-CH_2Br$ sur des dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés **2**; nous avons ainsi pu préparer plusieurs types d'alcools homopropargyliques triméthylsilylés α' - ou ω' -chlorés **3** **.

Nous montrons maintenant la possibilité d'obtenir en une étape des alcynylsilanes **5**, β -fonctionnalisés par une fonction éther-oxyde cyclique, en traitant avant hydrolyse le milieu réactionnel précédent (addition de HMPT et/ou chauffage à 65 °C) d'après [1–3].

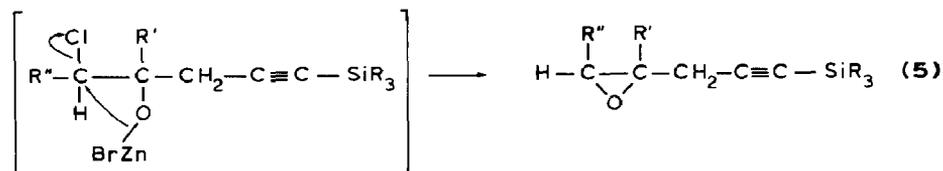
De telles structures présentent un grand intérêt en synthèse organique: à cet effet, on peut citer les nombreuses applications synthétiques des oxiranes simples ou fonctionnalisés par un groupe insaturé [4] et l'utilisation des oxétanes comme agents d'homologation à trois carbones [5].

* Pour la Partie I voir D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 127.

** La numérotation des produits dans la Partie II correspond à celle utilisée dans la Partie I.

Formation directe d'époxydes

La réaction a été étudiée dans le cas de cétones et d'esters α -chlorés primaires et secondaires, ainsi que dans celui d'un aldéhyde α -chloré secondaire:

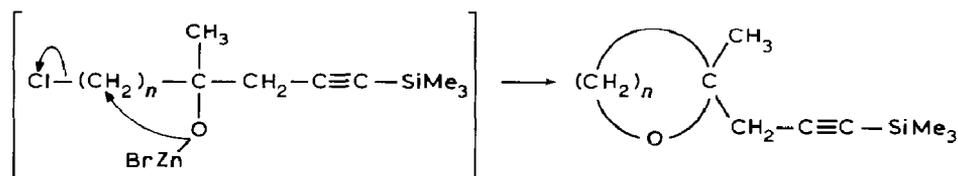


Les résultats du Tableau 1 montrent que la réaction attendue a lieu facilement et permet d'atteindre en une étape les alcynylsilanes β -fonctionnels.

Formation directe d'hétérocycles oxygénés à quatre, cinq et six chaînons

La réaction a été étudiée avec quatre cétones ω -chlorées primaires (Tableau 2).

Les résultats du Tableau 2 montrent que l'on peut ainsi obtenir des alcynylsilanes à groupe oxétanne, oxolanne ou oxanne:

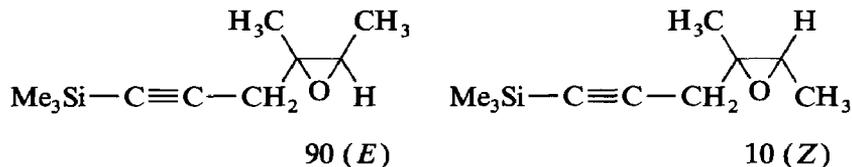


(Rdt = 35–80%)

Cependant, il ne nous a pas été possible de former le produit à groupe oxépane, soit en opérant par chauffage du milieu réactionnel, avec ou sans addition de HMPT, soit en opérant sur la chlorhydrine avec NaH au reflux du THF selon [3].

La diastéréosélectivité de la réaction a été étudiée par ^{13}C RMN dans deux cas:

(a) Produit **5b**. Nous avons constaté que le diastéréoisomère prédominant est celui pour lequel les deux groupes méthyle sont en position *cis*:

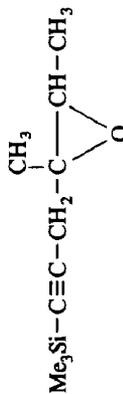
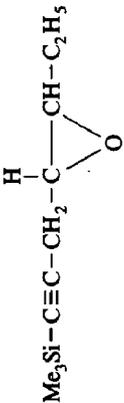
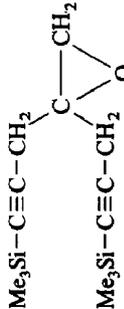
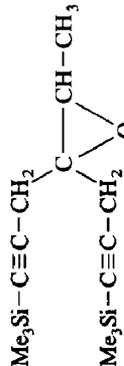


Ce résultat montre que l'alcoolate zincique intermédiaire correspond de manière prépondérante à l'isomère R^*S^* ; une telle diastéréosélectivité a déjà été observée lors de l'action d'organométalliques sur les α -chlorocétone [6,7], l'isomère le plus abondant correspondant au modèle de Felkin-Anh [8].

(b) Produit **5e**. Dans ce cas, on observe l'obtention d'un mélange 62/38 des deux diastéréoisomères (deux pics en CPG).

Tableau 1

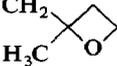
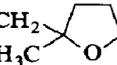
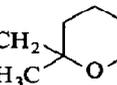
Synthèse en une étape d'époxydes à substituant propargyltrialkylsilylé

Dérivé α-chloré	RM ^c	Condi- tions ^a	Hétérocycle obtenu	Rdt%
CH ₃ -CO-CH ₂ Cl (2a)	1a	d	 $\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CH}_2$	78
CH ₃ -CO-CHCl-CH ₃ (2b)	1a	d	 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_3$	60
CH ₃ -CO-CHCl ₂ (2c)	1a	d	- ^b	
C ₂ H ₅ -CHCl-CHO (2e)	1a	d	 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{O})\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	41
C ₂ H ₅ -CHCl-CHO (2e)	1d	d	 $t\text{-C}_4\text{H}_9(\text{Me})_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{O})\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	50
C ₂ H ₅ OCOCH ₂ Cl (2f)	1a	e	 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)(\text{O})\text{CH}_2$	55
C ₂ H ₅ OCO-CHCl-CH ₃ (2g)	1a	e	 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_3$	55

^a Voir Partie Expérimentale. ^b Mélange complexe renfermant comme produit principal la chlorhydrine 3e, Rdt = 50%. ^c 1a Me₃Si-C≡C-CH₂ZnBr/THF; 1d (t-C₄H₉)(Me)₂Si-C≡C-CH₂ZnBr/THF.

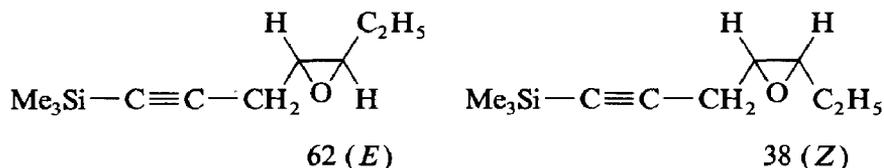
Tableau 2

Synthèse en une étape d'hétérocycles oxygénés à substituant propargyltriméthylsilylé

R-CO-(CH ₂) _n Cl	RM	Condi- tions ^a	Hétérocycle obtenu	Rdt%
CH ₃ -CO-(CH ₂) ₂ Cl (2h)	1a	d	Me ₃ Si-C≡C-CH ₂ - 	5h 35
CH ₃ -CO-(CH ₂) ₃ Cl (2i)	1a	d (f)	Me ₃ Si-C≡C-CH ₂ - 	5i 80 (78)
CH ₃ -CO-(CH ₂) ₄ Cl (2j)	1a	d	Me ₃ Si-C≡C-CH ₂ - 	5j 60
CH ₃ -CO-(CH ₂) ₅ Cl (2k)	1a	d	-	- ^b

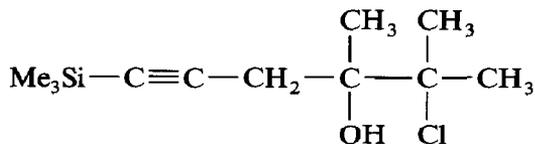
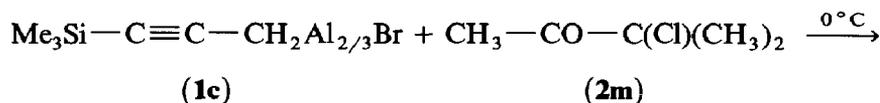
^a Voir Partie Expérimentale. ^b Dans ce cas, obtention uniquement de la chlorhydrique, Rdt = 60%.

L'étude des spectres ¹³C RMN indique, en accord avec [9-11], qu'il s'agit de



Comparaison avec la méthode classique de formation d'époxydes à partir des chlorhydrides

Dans le mémoire précédent (voir Partie I), nous avons obtenu la chlorhydrique **3m** au cours de la réaction:



(**3m** Rdt = 60%)

Comme le chauffage du milieu réactionnel pendant quelques heures, avec ou sans addition de HMPT, conduit dans ce cas à un mélange complexe, nous avons étudié la transformation de **3m** en époxyde selon les méthodes usuelles [12,13].

Nous avons ainsi traité le produit **3m** par une solution aqueuse de soude à 20%, à température ambiante, et observé la cyclisation en époxyde, mais une partie du produit a subi une désilylation (Tableau 3); un résultat similaire a été observé en opérant avec la potasse en poudre au sein de l'éther.

Tableau 3. Synthèse d'époxydes à partir de chlorhydrines à substituant propargyltrialkylsilylé (%)

Chlorhydrine 3	Cond. exp. ^a	Produits obtenus	Rdt (%)
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$	80 h	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} (5m) \\ (9m) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 55 \\ 15 \end{array}$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	30 h	$\left\{ \begin{array}{l} 5a \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} (9a) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 20 \\ 20 \end{array}$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	30 h	$\left\{ \begin{array}{l} 5b \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} (9b) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 60 \\ < 5 \end{array}$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHCl}-\text{C}_2\text{H}_5$	96 h	$\left\{ \begin{array}{l} 5c \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} (9e) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 10 \\ 60 \end{array}$
$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{XMe})_2\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{CHOHCHClC}_2\text{H}_5$	240 h	$8e$	50 ^b

^a Mode opératoire (g) (voir Partie Expérimentale), temps de contact des réactifs. ^b Dans ce cas, il reste 36% de chlorhydrine 7e.

Cette méthode permet donc d'obtenir l'époxyde souhaité, mais elle est nettement moins avantageuse que celle mise au point dans ce travail (nombre d'étapes, pureté du produit).

A titre indicatif, nous avons étudié l'action d'une solution de soude à 20% sur les chlorhydrines **3a**, **3b**, **3e** et **7e**.

Les résultats du Tableau 3 montrent que l'époxyde attendu est généralement accompagné du produit désilylé; à temps de contact égal, ce dernier produit apparaît en proportions variables selon la structure étudiée (cas de **3a** et **3b**) et un long temps de contact des réactifs favorise sa formation (cas de **3e**). Par contre, la désilylation n'intervient pratiquement pas en remplaçant le groupe SiMe_3 par un groupe plus encombré tel $(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{Me})_2\text{Si}$ (cas de **7e**).

Conclusion

Nous avons pu mettre au point une méthode générale, rapide et efficace de préparation d'alcynylsilanes à fonction oxiranne, oxétanne, oxolanne ou oxanne.

Partie expérimentale

Introduction

Voir Partie I; les spectres de ^{13}C RMN ont été enregistrés à 22.5 MHz sur un appareil JEOL EX 90, en solution dans CDCl_3 (utilisé comme solvant et comme référence interne, $\delta = 77.00$ ppm).

Dérivés carbonylés α - ou ω -chlorés

Voir Partie I.

Préparation des organozinciques

Voir Partie I.

Modes opératoires pour la préparation en une étape de cycles oxygénés

Mode opératoire (d) d'après [1,2]. A 0.042 mol de zincique refroidi à 0°C , on ajoute goutte à goutte, à cette température, 0.035 mol de dérivé carbonylé en solution dans un égal volume de THF. Après l'addition, on laisse revenir à température ambiante en 1 h environ, puis on maintient l'agitation pendant 15 h. On ajoute alors, à 20°C , 30 ml d'hexaméthylphosphorotriamide et on chauffe le mélange à 65°C pendant 18 h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est traité par 100 ml de solution ammoniacale; on extrait par 5×50 ml d'éther et les phases organiques sont séchées sur K_2CO_3 . Après élimination des solvants, les composés hétérocycliques sont isolés par distillation sous pression réduite.

Mode opératoire (e). Il est identique à (d) sauf utilisation de 0.018 mol de dérivé carbonylé pour 0.042 mol de zincique.

Mode opératoire (f) selon [3]. On procède comme dans (d). Après l'addition, on laisse revenir à température ambiante en 1 h environ, puis on chauffe le milieu réactionnel à 65°C pendant 15 h. Après refroidissement, hydrolyse et traitements usuels, l'oxolanne est isolé par distillation sous pression réduite.

*Produits obtenus**(1) Epoxydes à substituant propargylique trialkylsilylé*

5a, Eb. 72–73°C/20 Torr. IR (cm⁻¹): 2185 F (C≡C); 1245 F, 835 F, 755 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.32 (s, 3H, CH₃); 2.20–2.70 (m, 4H, CH₂).

5b (*E/Z*: 90/10), Eb. 82–83°C/14 Torr. IR (cm⁻¹): 2180 F (C≡C); 1245 F, 840 F, 755 m (SiMe₃). RMN ¹H (δ ppm, CDCl₃). Isomère *E*: 0.15 (s, 9H, CH₃Si); 1.29 (d, 3H, CH₃-CH; *J*(CH₃-CH) = 5.5 Hz); 1.33 (s, 3H, CH₃); 2.39 et 2.50 (AB, 2H, CH₂C≡, *J*_{AB} = 17 Hz); 2.99 (q, 1H, CH; *J*(CH-CH₃) = 5.5 Hz). RMN ¹³C (δ ppm, CDCl₃). Stéréoisomère *E*: -0.27 (CH₃Si); 13.69 (CH₃-CH); 15.96 (CH₃-C); 29.56 (CH₂); 58.05 (CH); 58.53 (C); 86.79 (Si-C≡); 101.76 (C-C≡). Stéréoisomère *Z*: -0.27 (CH₃Si); 13.60 (CH₃-CH); 21.51 (CH₃-C); 24.70 (CH₂); 59.16 (C); 59.22 (CH); 86.79 (Si-C≡); 101.76 (C-C≡).

5e (*E/Z*: 62/38), Eb. 97–98°C/20 Torr. IR (cm⁻¹): 2190 F (C≡C); 1250 F, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN ¹H (δ ppm, CDCl₃): 0.15 (s, 9H, CH₃Si); 0.90–1.20 (m, 3H, CH₃); 1.40–1.75 (m, 2H, CH₂); 2.10–3.25 (m, 4H, CH et CH₂C≡). RMN ¹³C (δ ppm, CDCl₃). Stéréoisomère *E*: -0.21 (CH₃Si); 9.57 (CH₃); 23.24 (CH₂C≡); 24.55 (CH₂CH₃); 55.49 et 59.16 (CH); 86.67 (SiC≡); 101.20 (C-C≡). Stéréoisomère *Z*: -0.21 (CH₃Si); 10.23 (CH₃); 19.66 (CH₂C≡); 20.73 (CH₂CH₃); 54.77 et 57.76 (CH); 86.67 (SiC≡); 101.46 (C-C≡).

5e (*E/Z*: 80/20), produit isolé par CPG préparative après évaporation-piégeage. IR (cm⁻¹): 2180 F (C≡C); 1255 F, 830 F, 770 F (SiMe₂-t-C₄H₉). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.05 (s, 6H, SiMe₂); 0.85 (s, 9H, Si-t-C₄H₉); 0.95 (t, 3H, CH₃); 1.20–1.70 (m, 2H, CH₂); 1.85–2.80 (m, 4H, CH, CH₂C≡).

5'f, Eb. 96–97°C/0.5 Torr. IR (cm⁻¹): 2180 F (C≡C); 1250 F, 845 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 18H, SiMe₃); 2.30–2.90 (m, 6H, CH₂).

5'g, Eb. 97–98°C/0.3 Torr. IR (cm⁻¹): 2180 F (C≡C); 1250 F, 840 F, 755 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.18 (s, 18H, SiMe₃); 1.26 (d, 3H, CH₃); 2.05–2.75 (m, 4H, CH₂); 2.92 (q, 1H, OCH).

(2) Hétérocycles oxygénés à substituant propargylique triméthylsilylé

5h, Eb. 86–87°C/17 Torr. IR (cm⁻¹): 2180 m (C≡C); 1250 m, 840 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.40 (s, 3H, CH₃); 2.00–2.95 (m, 4H, CH₂); 4.35 (t, 2H, CH₂O).

5i, Eb. 88–89°C/12 Torr. IR (cm⁻¹): 2170 F (C≡C); 1245 m, 835 F, 755 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.15 (s, 9H, SiMe₃); 1.20 (s, 3H, CH₃); 1.50–2.10 (m, 4H, CH₂ cycle); 2.25 (s, 2H, CH₂); 3.50–3.85 (m, 2H, CH₂O).

5j, Eb. 105–106°C/13 Torr. IR (cm⁻¹): 2180 F (C≡C); 1250 F, 850 F, 760 m (SiMe₃). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.18 (s, 9H, SiMe₃); 1.20 (s, 3H, CH₃); 1.25–1.85 (m, 6H, CH₂ cycle); 2.22 et 2.38 (AB, 2H, CH₂C≡, *J*_{AB} = 16 Hz); 3.30–3.70 (m, 2H, CH₂O).

Mode opératoire (g) pour la préparation d'époxydes à partir des chlorhydrines [12,13]

On agite vivement à température ambiante 0.0175 mol de chlorhydrine avec 20 ml d'une solution aqueuse de soude à 20%. Selon l'halohydrine mise en oeuvre, l'agitation doit être poursuivie de 30 h à 240 h; l'avancement de la réaction peut être suivi par chromatographie en phase gazeuse afin de détecter la chlorhydrine qui

n'aurait pas encore réagi. Après extraction par 3×50 ml d'éther, la phase organique est séchée sur K_2CO_3 . Après élimination du solvant, l'époxyde est isolé par distillation.

Produits obtenus

(1) Epoxydes à substituant propargylique triméthylsilylé

Les époxydes **5a**, **5b**, **5e** et **8e** sont décrits dans le paragraphe précédent.

5m, produit isolé par CPG préparative à partir du mélange **5m/9m** obtenu par évaporation-piégeage. IR (cm^{-1}): 2180 F ($C\equiv C$); 1250 F, 840 F, 750 m ($SiMe_3$). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.15 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.28, 1.32 et 1.38 (3s, 9H, CH_3); 2.27 et 2.52 (AB, 2H, $CH_2C\equiv$, $J_{AB} = 17.1$ Hz).

(2) Epoxydes à substituant propargylique

9a, produit isolé par CPG préparative à partir du mélange **5a/9a** obtenu par évaporation-piégeage. IR (cm^{-1}): 3320 F, 2140 f, 630 F ($HC\equiv C$). RMN (CCl_4 , δ ppm): 1.40 (s, 3H, CH_3); 1.98 (t, 1H, $HC\equiv$); 2.20–2.80 (m, 4H, CH_2).

9e, produit isolé par CPG préparative à partir du mélange **5e/9e** obtenu par évaporation-piégeage. IR (cm^{-1}): 3300 F, 2120 f, 630 F ($HC\equiv C$). RMN (CCl_4 , δ ppm): 0.80–1.30 (m, 3H, CH_3); 1.35–1.90 (m, 2H, CH_2); 1.95–2.15 (m, 1H, $HC\equiv$); 2.20–3.20 (m, 4H, CH, $CH_2C\equiv$).

9m, produit isolé par CPG préparative à partir du mélange **5m/9m** obtenu par évaporation-piégeage. IR (cm^{-1}): 3300 F, 2120 f, 630 F ($HC\equiv C$). RMN (CCl_4 , δ ppm): 1.28, 1.32 et 1.38 (3s, 9H, CH_3); 1.95 (t, 1H, $HC\equiv$); 2.20–2.50 (m, 2H, CH_2).

Bibliographie

- 1 J.C. Combret, M. Larchevêque et Y. Leroux, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 3501.
- 2 B. Mauzé, J. Organomet. Chem., 170 (1979) 265.
- 3 J. Barluenga, C. Rubiera, J.R. Fernandez, J. Flores et M. Yus, J. Chem. Res., (1987) (S) 400, (M) 3242.
- 4 A.S. Rao, S.K. Paknikar et J.G. Kirtane, Tetrahedron, 39 (1983) 2323 et références incluses.
- 5 J.C. Stowell, Chem. Rev., 84 (1984) 409 et références incluses.
- 6 D. Bernard, A. Doutheau, J. Goré, J. Moulinoux, V. Quemener, J. Chantepie et G. Quash, Tetrahedron, 45 (1989) 1429.
- 7 J. Sauleau, Bull. Soc. Chim. Fr., (1978) 474.
- 8 M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, Tetrahedron Lett., (1968) 2199; Nguyen-Trong-Anh et O. Eisenstein, ibid., (1976) 155; idem, Nouv. J. Chim., 1 (1977) 61.
- 9 H.J. Schneider et P.K. Agrawal, Magn. Reson. Chem., 24 (1986) 718.
- 10 S.G. Davies et G.H. Whitham, J. Chem. Soc., Perkin Trans, II, (1975) 861.
- 11 J.P. Monti, R. Faure, A. Sauleau et J. Sauleau, Magn. Reson. Chem., 24 (1986) 15.
- 12 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vierte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 6/3, p. 374 et références incluses.
- 13 Ph. Miginiac et G. Zamlouty, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975) 1740.