

Journal of Organometallic Chemistry, 393 (1990) 19–25

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 20921

3-Méthyl 1,1-bis(triméthylsiloxy) 1,3-butadiène et 4-triméthylsilyl 3-méthyl 2-buténoate de triméthylsilyle: préparations et réactions avec le benzaldéhyde

M. Bellassoued, R. Ennigrou et M. Gaudemar

*Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université P. et M. Curie (PARIS VI), 4 Place Jussieu, 75252
Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 27 février 1990)

Abstract

The regioselectivity of the reaction between benzaldehyde and the silylketene acetal prepared from trimethylsilylsenecioate is studied as a function of the catalyst used. CsF leads exclusively to the “branched” product whereas TiCl_4 gives the required “linear” hydroxy acid.

Résumé

La régiosélectivité de la réaction du benzaldéhyde avec le silylcétène acétal issu du sénécioate de triméthylsilyle est étudiée en fonction du catalyseur: CsF conduit uniquement au produit “ramifié” alors que TiCl_4 fournit l’hydroxyacide “linéaire” recherché.

Introduction

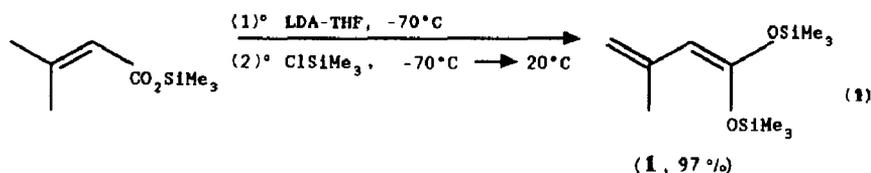
Nous avons décrit, dans un article précédent [1] la préparation et la réactivité des dérivés silylés issus du crotonate de triméthylsilyle. Le présent travail, extension logique du précédent, concerne l’étude des dérivés silylés du sénécioate de triméthylsilyle. Ce travail se justifie par l’intérêt que présentent les divers réactifs issus de l’acide sénécioïque dans la synthèse de rétinoïdes [2–4].

Préparation

3-Méthyl 1,1-bis(triméthylsiloxy) 1,3-butadiène (1)

Contrairement au crotonate de triméthylsilyle qui, opposé au diisopropylamidure de lithium (LDA), conduit principalement à la réaction de Michael [1], le sénécioate

de triméthylsilyle se déprotonne aisément pour donner, après piégeage par ClSiMe_3 , le bis(triméthylsilyl) cétène acétal **1** avec un rendement quasi quantitatif (éq. 1):



L'encombrement stérique autour de la double liaison d'une part, et la présence d'hydrogènes *syn* par rapport à la fonction ester d'autre part, expliquent l'absence de la réaction de Michael et la déprotonation aisée du sénéciolate de triméthylsilyle.

En effet, Harris et Weiler [5] ont montré que la déprotonation, par le LDA, du sénéciolate de méthyle se fait régiosélectivement en *syn* par rapport à la fonction ester. La formation du silylcétène acétal **1** peut être alors schématisée de la manière suivante (Schéma 1).

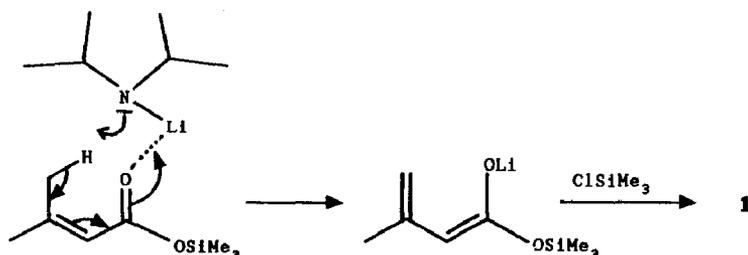
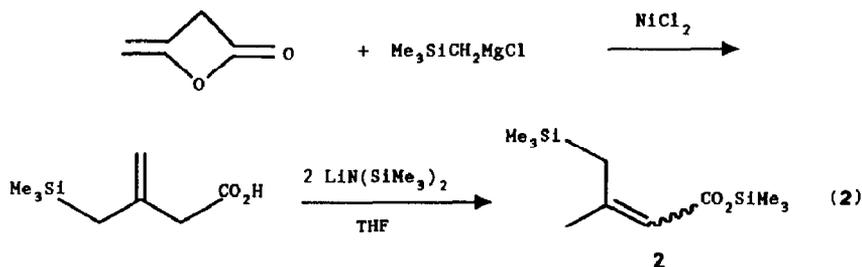


Schéma 1

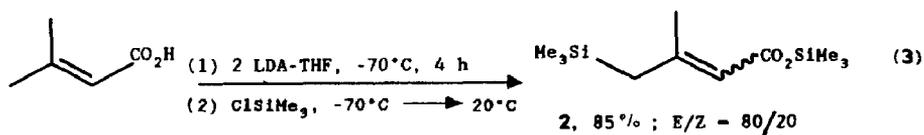
4-Triméthylsilyl 3-méthyl 2-buténoate de triméthylsilyle (2)

A notre connaissance, c'est Itoh [6] qui le premier proposa une synthèse efficace, mais assez coûteuse, du composé **2** (éq. 2):



Dans le THF, l'auteur obtient un mélange des deux isomères ($E/Z = 45/55$) alors que l'addition d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et de tétraméthyléthylène diamine (TMEDA) conduit presque exclusivement au produit *E* ($E/Z = 98 : 2$).

Cependant, nous avons trouvé que **2** peut être obtenu aisément par action du LDA et du ClSiMe_3 sur l'acide sénéciolique (éq. 3):



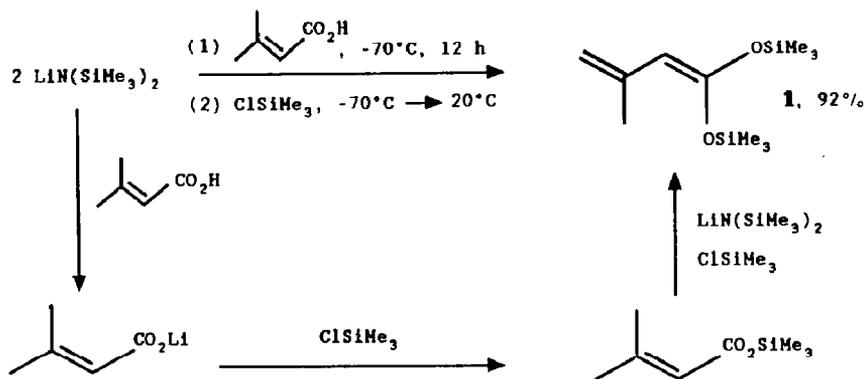
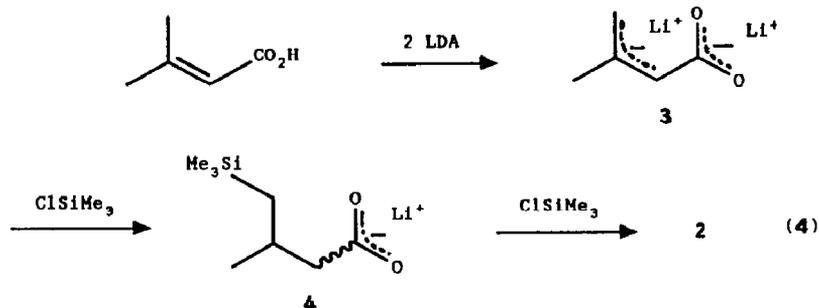


Schéma 2

Bongini et Coll. [7] ont montré, par des calculs *ab initio* et par ^{13}C -RMN, que la formule 3 représente la structure la plus probable du dilithien de l'acide sénéciöïque. La formation de l'ester de triméthylsilyle γ -silylé pourrait alors s'expliquer comme suit (éq. 4):



Le passage par l'intermédiaire 4 a été vérifié par l'obtention du carboxylate de lithium γ -silylé en ajoutant un seul équivalent de ClSiMe_3 au dilithien. En tout cas, la formation préliminaire du sénéciöate de triméthylsilyle est à exclure car le lithien correspondant conduirait alors au produit 1 et non 2.

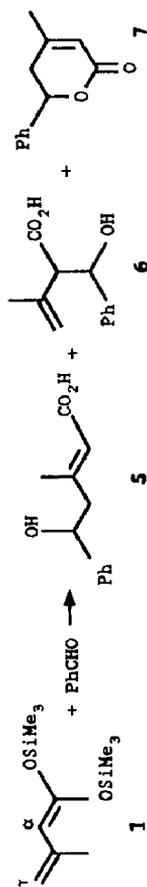
D'autre part, l'utilisation du TMEDA ou de l'HMPT n'affecte guère le rapport *E/Z* du produit 2. Par contre, la nature de l'amidure utilisé a un effet considérable sur la structure du composé obtenu. En effet, en utilisant, à la place du LDA, le bis(triméthylsilyl) amidure de lithium (LBTMSA), nous avons obtenu le silylcétène acétal 1 et non le réactif 2. Ce résultat peut s'expliquer: la basicité du LBTMSA est inférieure à celle du LDA [8,9] et l'hydrogène en γ du carboxylate de lithium issu de l'acide sénéciöïque est moins mobile que celui du sénéciöate de triméthylsilyle. Ainsi, même après 12 h de contact entre l'acide sénéciöïque et deux équivalents d'amidure, le dilithien n'est pas formé mais seulement le carboxylate. ClSiMe_3 transforme alors ce dernier en ester de triméthylsilyle qui, en présence d'amidure, donne le lithien correspondant; celui-ci conduit normalement au silylcétène acétal 1 (Schéma 2).

Réaction avec le benzaldéhyde

3-Méthyl 1,1-bis(triméthylsiloxy) 1,3-butadiène (1)

L'essai 1 du Tableau 1 montre que le composé 1 réagit avec le benzaldéhyde même en l'absence de catalyseur comme cela a été montré d'ailleurs avec d'autres

Tableau 1



Essai	Catalyseur ^a	Solvant	Conditions opératoires	5+6+7 Rdt (%)	5+6 Rdt (%)	7 Rdt (%)	% 5 dans (5+6) ^b	% 6 dans (5+6) ^c
1	néant	THF	20 °C, 72 h puis 65 °C, 18 h	27	27	0	32	68
2	CsF	THF	-60 °C, 72 h	78	78	0	0	100
3	CsF	THF	-60 °C, 72 h puis -5 °C, 17 h	86	84	2	10	90
4	CsF	THF	-60 °C, 72 h puis 20 °C, 17 h	78	73	5	19	81
5	CsF	THF	-60 °C, 72 h puis 65 °C, 2 h	71	68	13	25	75
6	CsF	néant	20 °C, 2 h	74	71	3	17	83
7	TBAF	THF	20 °C, 17 h	62	59	3	26	74
8	KF	THF	20 °C, 17 h	81	78	3	24	76
9	ZnBr ₂	THF	-60 °C, 24 h	76	60	16	100	0
10	ZnBr ₂	THF	20 °C, 3 h	79	55	24	100	0
11	ZnBr ₂	THF	20 °C, 3 h puis 65 °C, 2 h	83	49	34	100	0
12	ZnCl ₂	THF	20 °C, 3 h	85	53	32	100	0
13	BF ₃ -Et ₂ O ^d	CH ₂ Cl ₂	-60 °C, 24 h	68	63	5	100	0
14	TiCl ₄	CH ₂ Cl ₂	-60 °C, 1 h	80	78	2	100	0

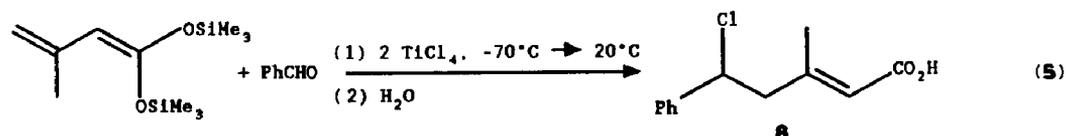
^a Quantités catalytiques (10%). ^b Précision de la ¹H-RMN. ^c Mélange de diastéréoisomères (érythro + thréo). ^d 1 Equivalent.

silylcétènes acétals [1,10]. Cependant, le rendement en produits obtenus est faible et la régiosélectivité est mauvaise.

Le fluorure de césium conduit, à basse température, uniquement à l'isomère "ramifié" **6** (essai 2). Néanmoins, une légère équilibration en faveur des produits de condensation par le pôle γ (produit **5** et **7**) est observée à des températures plus élevées (essais 3, 4 et 5). Ceci est en accord avec les résultats obtenus avec divers organométalliques de l'acide sénéciolique qui montrent que la condensation par le pôle α conduit au composé cinétique **6** alors que l'hydroxyacide "linéaire" **5** et la lactone **7** représentent les produits thermodynamiques de la réaction [11–16]. Tetrabutylammoniumfluorure (TBAF) et KF montrent une moins bonne sélectivité (essais 7 et 8).

La catalyse par les acides de Lewis conduit uniquement aux produits **5** et **7** résultant de l'attaque par le pôle γ (essais 9 à 14).

La comparaison des résultats des essais 9 à 11 montrent que l'alcoolate issu de **5** s'équilibre à son tour, sous l'effet de la chaleur, pour conduire à la lactone **7**, terme ultime de la réaction. TiCl_4 donne presque exclusivement l'hydroxyacide "linéaire" recherché **5** avec un bon rendement (essai 14). Cependant, lorsque cet essai est réalisé en présence de deux équivalents de TiCl_4 , nous isolons, à côté de la lactone **7** (Rdt 2%), le β -chloroacide **8** avec un rendement de 68% (éq. 5):



L'obtention du produit chloré **8** n'est pas étonnante puisque nous avons décrit une réaction similaire avec les silylcétènes acétals saturés [17]. D'autre part, en faisant réagir des esters α -silylés β,γ -éthyléniques avec les dérivés carbonyles en présence de TiCl_4 , Maruyama [18] obtient des esters δ -chlorés de type **8** sans pour autant expliquer leur formation.

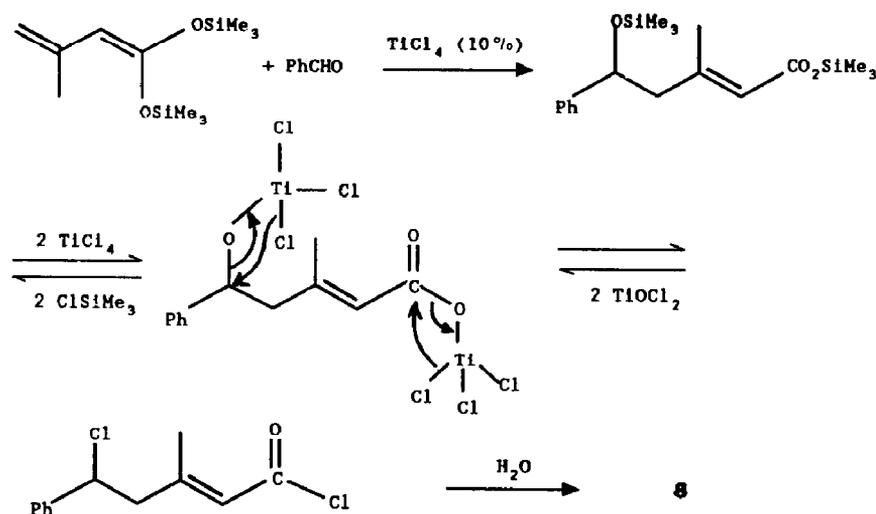
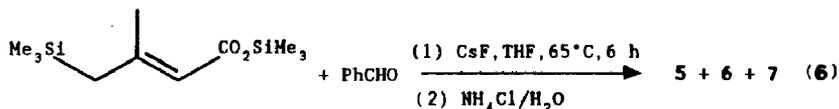


Schéma 3

Par ailleurs, il est connu [19] que le groupe triméthylsiloxy peut être remplacé par un atome de fluor. De plus, un article plus récent [20] décrit la préparation d'énolates de titane à partir d'énolates de triméthylsilyle. Ainsi, nous pouvons proposer le schéma réactionnel 3 pour expliquer la formation de 8.

4-Triméthylsilyl 3-méthyl 2-buténoate de triméthylsilyle (2)

A l'instar des esters saturés de triméthylsilyle α -triméthylsilylés, le composé 2 est inactif vis-à-vis du benzaldéhyde en présence d'acide de Lewis. De plus, 2 ne donne pas la réaction de couplage observé avec les esters α -silylés [21]. Néanmoins, en présence de fluorures, il y a coupure de la liaison C-Si et la réaction de condensation avec le benzaldéhyde a lieu. Remarquons que la régiosélectivité est mauvaise et les rendements sont moyens (éq. 6):



Rdt total 68%; Rdt (5 + 6) 51%; 5/6 26 : 74.

Partie expérimentale

Synthèse des dérivés silylés 1 et 2

3-Méthyl 1,1-bis(triméthylsiloxy) 1,3-butadiène (1). Le LDA (0.12 mol) est préparé selon le procédé de Gaudemar [22] en utilisant le phénanthrène comme accepteur d'électrons. On ajoute rapidement (10 min) 0.12 mol de ClSiMe_3 à -70°C . Le sénéciolate de triméthylsilyle (0.1 mol) dilué dans 20 ml de THF est introduit goutte à goutte à -70°C pendant 30 min sous agitation. Dès la fin de l'introduction, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante (2 h environ). On filtre sur Célite, chasse le solvant et distille sous vide. Eb.: $95^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$ [23].

4-Triméthylsilyl 3-méthyl 2-buténoate de triméthylsilyle (2). Au LDA (0.12 mol) préparé par la même méthode mais en utilisant l' α -méthylstyrolène comme accepteur d'électrons, on ajoute l'acide sénéciolique (0.05 mol) dilué dans 20 ml de THF à -70°C pendant 1 h sous agitation. Le contact est maintenu encore pendant 3 h à la même température. ClSiMe_3 (0.12 mol) est alors introduit à -70°C pendant 10 min puis on termine comme précédemment. Eb.: $110^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$.

Condensation des dérivés silylés sur le benzaldéhyde

Catalyse par les acides de Lewis. Au benzaldéhyde (0.05 mol) dilué dans 20 ml de solvant, on ajoute le catalyseur. On agite pendant 15 min, puis le dérivé silylé (0.48 mol) dilué dans 20 ml de solvant est additionné goutte à goutte durant 30 min (pour les températures et les temps réactionnels, voir Tableau 1). L'hydrolyse est effectuée par 20 ml d'eau (dans le cas de ZnBr_2 et ZnCl_2 , 20 ml d'eau + 5 ml de HCl concentré). Un traitement acido-basique permet de séparer la lactone 4 des hydroxyacides (3 + 4). Le β -chloroacide 8 est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: hexane/éther = 2/3 + 10% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

Catalyse par l'ion fluorure. Le catalyseur est placé dans le tricol. Le mélange (benzaldéhyde + dérivé silylé) dilué dans 40 ml de solvant est additionné selon les conditions opératoires indiquées au tableau. L'hydrolyse est effectuée par une solution saturée en NH_4Cl (20 ml) puis on termine comme ci-dessus.

Description des produits

Nous avons décrit, dans un mémoire antérieur [14] les hydroxyacides **5** et **6** ainsi que la lactone **7**. Les dérivés silylés **1** et **2** ont déjà été rapportés par Brady [23] et Itoh [6].

Bibliographie

- 1 M. Bellassoued, R. Ennigrou et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 149.
- 2 O. Isler et P. Schudel, *Adv. Org. Chem.*, 4 (1963) 115.
- 3 H. Mayer et O. Isler, en O. Isler (Ed.), *Carotenoids*, Birkhauser Verlag, Basel and Stuttgart, 1971, Chap. 6.
- 4 F. Frickel, en M.B. Sporn, A.B. Roberts et D.S. Goodman (Ed.), *The Retinoids*, Academic Press, Orlando, FL, 1984, p. 7.
- 5 F.L. Harris et L. Weiler, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 1336.
- 6 K. Itoh, T. Yogo et Y. Ishii, *Chem. Lett.*, (1977) 103.
- 7 A. Bongini, M. Orena et S. Sandri, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 50.
- 8 R.R. Fraser et T.S. Mansour, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 3442.
- 9 S.L. Schreiber et R.C. Hawley, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 5971.
- 10 P.L. Creger, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1972) 79.
- 11 G. Cainelli, G. Cardillo, G. Trapani et A. Umani Ronchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 400.
- 12 I. Casinos et R. Mestres, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1978) 1651.
- 13 M. Bellassoued, F. Habbachi et M. Gaudemar, *Tetrahedron*, 43 (1987) 1785.
- 14 M. Bellassoued, M. Gaudemar, A. El Borgi et B. Baccar, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 165.
- 15 P. Ballester, A. Costa et A. Garcia-Raso, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1989) 21.
- 16 M. Parra, R. Mestres, D. Aparicio, N. Durana et G. Rubiales, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1989) 327.
- 17 M. Bellassoued, J.E. Dubois et E. Bertounesque, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 1275.
- 18 Y. Naruta, H. Uno et K. Maruyama, *Chem. Lett.*, (1982) 961.
- 19 A.I. Ayi, R. Condom, P.C. Maria, T.N. Wade et R. Guedj, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4507.
- 20 E. Nakanura et I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 3343.
- 21 M. Bellassoued, J.E. Dubois et E. Bertounesque, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2623.
- 22 M. Gaudemar, *Synthesis*, (1979) 463.
- 23 W.T. Brady et M.O. Agho, *J. Heterocycl. Chem.*, 20 (1983) 501.