

PRÉPARATION D'ALLÈNES α -TRIMÉTHYLSILYLÉS

Michel Montury, Bernard Psaume et Jacques Goré

Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche Associée au CNRS
 UNIVERSITE CLAUDE BERNARD, 43, Bd du 11 Novembre 1918 F-69622 VILLEURBANNE

Abstract : The Grignard derivative of chloromethyltrimethylsilane reacts with propargylic tosylates or acetates, in the presence of Cu^+ , leading to α -trimethylsilyl allenes with fair yields.

Beaucoup de travaux ont été consacrés ces derniers temps à la réactivité des vinylsilanes 1 (1) et des allylsilanes 2 (2) : les premiers sont électrophiles à cause de la capacité du silicium à stabiliser un carbanion en α ; la nucléophilie des seconds est expliquée par le pouvoir stabilisant du silicium vis-à-vis d'un carbocation localisé en β . Ces propriétés ont permis de développer d'intéressantes réactions de synthèse (schéma 1).

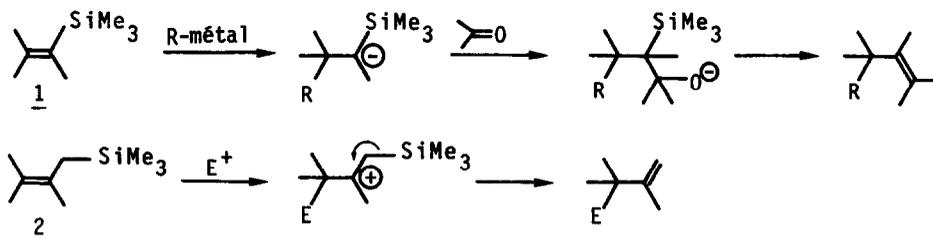


Schéma 1

Elles nous ont incités à étudier, dans un premier temps, la réactivité des allènes triméthylsilylés 3 pour lesquels deux modes de préparation viennent d'être publiés (3). En effet, ces silanes 3 peuvent simultanément être considérés comme vinyliques et allyliques et il était logique d'escompter qu'ils donnent lieu aux réactions représentées dans le schéma 2.

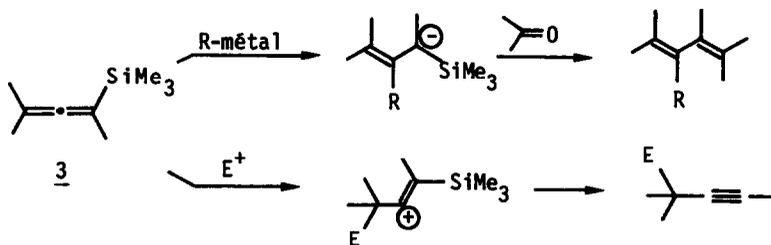
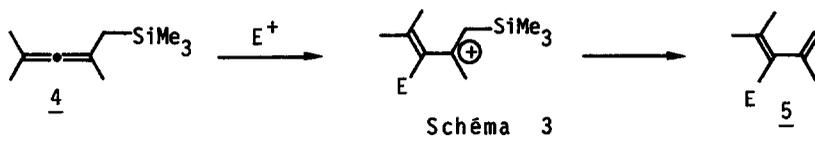


Schéma 2

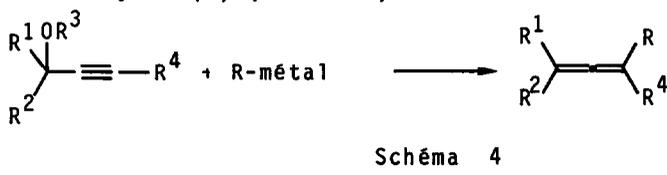
Cette étude menée sur divers homologues de 3 s'est malheureusement avérée très décevante : les organométalliques basiques (lithiens et certains magnésiens) arrachent prioritairement un hydrogène allénique (4) alors que les cuprates et les magnésiens en présence de sels cuivreux laissent les substrats inchangés. De même, les électrophiles habituellement utilisés avec les allylsilanes (composés carbonylés + acides de Lewis) n'ont pas conduit aux acétyléniques attendus : des conditions douces se traduisent par une absence de réaction, des conditions dures conduisent à une polymérisation (ces faits traduisent sans doute l'incapacité du silicium à stabiliser suffisamment un carbocation vinylique en β).

Nous nous sommes en conséquence intéressés à la réactivité des allènes α -triméthylsilylés 4 dans le but de tenter de réaliser à l'aide de ces composés une synthèse de diènes-1,3 5 dont le groupe E peut comporter divers groupes fonctionnels (schéma 3).

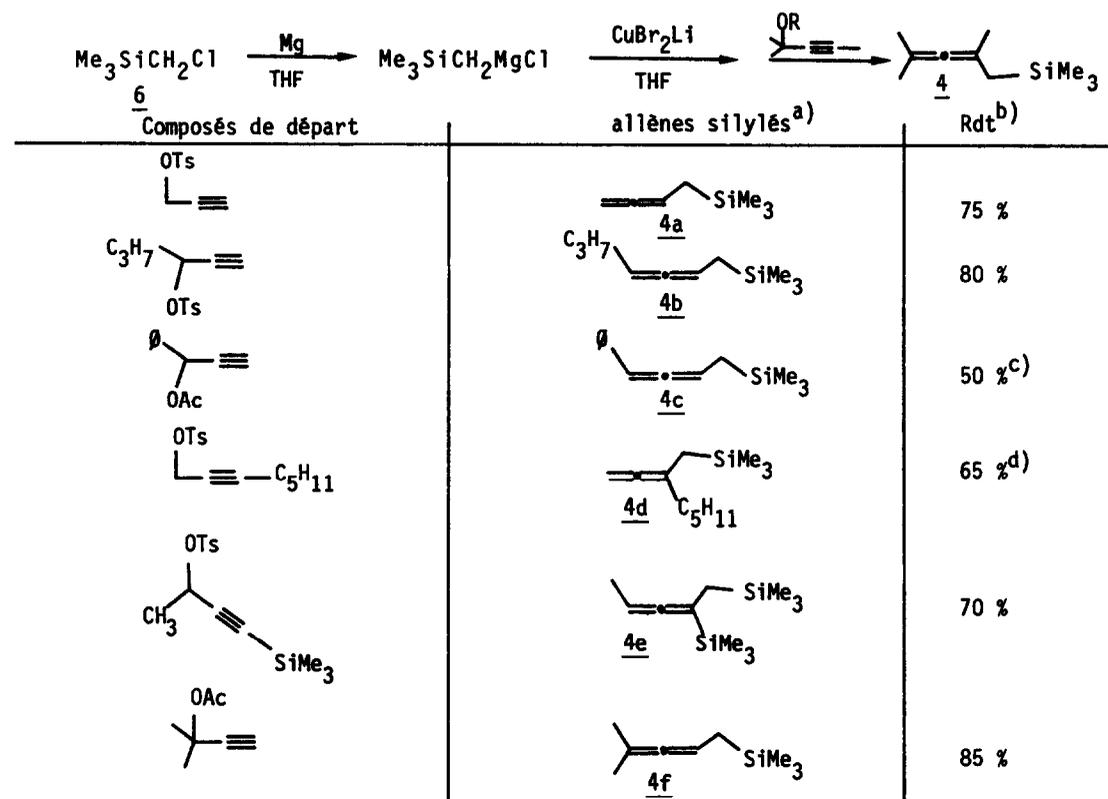


Cette étude nécessitait de disposer au préalable d'une bonne méthode de synthèse de ces allènes 4, aucun de ces composés n'ayant, à notre connaissance, été décrit à ce jour.

Il a été montré ces dernières années que les composés alléniques pouvaient être obtenus avec de bons rendements par réaction d'organométalliques sur des dérivés d'alcools propargyliques : tosylates (5), acétates (6) (7), éthers méthylés (8) (schéma 4).



Les allènes α -triméthylsilylés 4 peuvent aisément être obtenus par une réaction de ce type utilisant un organométallique issu du chlorométhyltriméthylsilane 6. Le magnésien de ce dernier avait déjà auparavant été préparé dans l'éther (9). Il est aussi aisément accessible dans le THF par réaction de 6 à 25° avec un équivalent molaire de magnésium (solution $\sim 1M$). Comme décrit par VERMEER et coll. pour des organomagnésiens d'halogénures d'alkyle (3a), celui de 6 réagit stoechiométriquement à 0° avec $CuBr_2Li$ dans le THF. L'addition à la suspension résultante d'un équivalent molaire d'un tosylate ou d'un acétate propargylique, suivie d'une agitation de 30 mn, du retour à température ambiante puis d'hydrolyse, conduit, après traitement, aux allènes 4 avec d'excellents rendements comme le montrent les résultats contenus dans le tableau.



a) Structures vérifiées par l'ensemble des spectres.

b) Rendements calculés à partir de quantités de produits purs isolés par distillation (4a) ou chromatographie sur colonne de silice (4b à 4f).

c) La réaction s'accompagne de la formation de produits polymérisés.

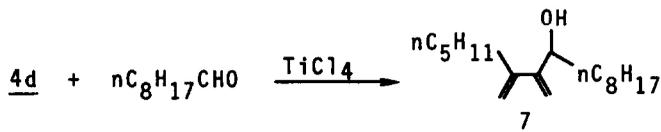
d) 4d est accompagné de 31 % du bromure propargylique correspondant.

Tableau

On peut constater que la réaction a été effectuée sur les tosylates d'alcools primaires et secondaires. Par contre, l'instabilité de ces esters dans le cas du méthyl-2 butyne-3 ol-2 et du phényl-1 propyne-2 ol-1 n'a pas autorisé leur utilisation ; l'emploi des acétates de ces alcools a, malgré tout, permis l'obtention des allènes 4 avec des rendements comparables. Dans tous les cas, la réaction de l'organométallique s'est avérée régiospécifique et, sauf dans le cas de 4d, les allènes 4 sont les seuls produits observés à l'exception de faibles quantités de l'alcool propargylique correspondant dont ils sont aisément séparés par chromatographie sur colonne. Les exemples choisis montrent que la réaction est générale : les silanes 4 sont formés avec de bons rendements quelle que soit la substitution du squelette de l'alcool propargylique initial.

L'étude de la réactivité de ces composés est actuellement en cours.

Un premier essai a toutefois montré que la réaction de 4d avec le nonanal en présence de $TiCl_4$ (CH_2Cl_2 ; -78°) permet d'obtenir le diénoïl 7 avec un rendement de 56 % après purification par chromatographie sur colonne de silice.



Ce premier résultat montre donc que les allènes α -silylés 4 peuvent être de bons précurseurs de composés diéniques difficilement accessibles par d'autres méthodes. Ce point, joint à la rapidité d'obtention de ces allènes par la méthode décrite dans cette note, fait de ces composés d'utiles intermédiaires de synthèse.

Références

- 1 - a) T.H. CHAN, *Accounts Chem. Research*, 1977, 10, 442.
 b) F. COOKE, J. SCHWINDEMAN et P. MAGNUS, *Tetrahedron Letters*, 1979, 1995.
 c) W.E. FRISTAD, D.S. DIME, T.R. BAILEY et L.A. PAQUETTE, *Tetrahedron Letters*, 1979, 1999.
- 2 - a) E.W. COLVIN, *Chem. Ass. Rev.*, 1978, 15.
 b) Pour références récentes, voir S.R. WILSON, L.R. PHILIPS et K.J. NATHALIE Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3340.
- 3 - a) P. VERMEER et H. WESTMIJZE, *Synthesis*, 1979, 390.
 b) T. YOGO, J. KOSHINO et A. SUZUKI, *Tetrahedron Letters*, 1979, 1781.
- 4 - Pour réaction de métallation des allènes à l'aide du butyllithium, voir :
 a) G. LINSTREMELLE et D. MICHELOT, *Chem. Comm.*, 1969, 248.
 b) X. CREARY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7632.
 c) R. BAUDOY, F. DELBECQ et J. GORE, *J. Organometallic Chem.*, 1979, 177, 39.
- 5 - P. VERMEER, J. MEIJER et L. BRANDSMA, *Rec. Trav. chim.*, 1975, 94, 112.
- 6 - J.L. LUCHE, E. BARREIRO, J.M. DOLLAT et P. CRABBE, *Tetrahedron Letters*, 1975, 4615.
- 7 - F. DELBECQ et J. GORE, *Angew. Chem. Internat. Edn*, 1976, 15, 496 et réf. citées.
- 8 - J.L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *J. Organometallic Chem.*, 1976, 108, 159.
- 9 - C.R. HAUSER et C.R. HANCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 5091.

(Received in France 20 October 1979)