

SYNTHÈSE STERÉOSPECIFIQUE DE BUTENYL-2 CÉTONES ET DE L'ACIDE BUTÈNE-2 SULFONIQUE

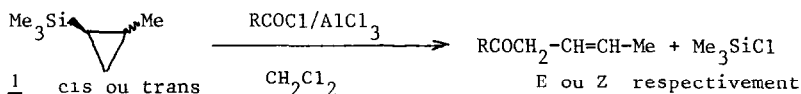
Micheline GRIGNON-DUBOIS, Jacques DUNOGUES et Raymond CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (n° 35) - Université de Bordeaux I - 351, Cours de la Libération 33405 TALENCE Cédex (France)

1-Triméthylsilyl 2-méthylcyclopropane *cis* or *trans* resulting from the silylation of 1-bromo 1-propene is a convenient regio- and stereospecific precursor of β,γ -unsaturated *Z* or *E* ketones and 2-butene sulfonic acid.

Nous proposons ici une méthode de synthèse de butène-2 yl cétones et de l'acide butène-sulfonique à partir du triméthylsilyl-1 méthyl-2 cyclopropane 1, aisément obtenu par silylation du magnésien du bromo-1 propène-1 (rendement 65 % à partir du dérivé bromé) suivie de cyclopropanation par la méthode de Rawson et Harrison¹ (rdt : 55 %).

Synthèse de butène-2 yl cétones A 0°C, les chlorures d'acides réagissent avec 1 en présence de chlorure d'aluminium selon le schéma :



Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1. Synthèse de butène-2 yl cétones

RCOCl	produit (rdt %)	RCOCl	produit (rdt %)
Me	<u>2</u> (55)	tBu	<u>5</u> (80)
Et	<u>3</u> (70)	cyclo-C ₆ H ₁₁	<u>6</u> (70)
iPr	<u>4</u> (75)	Me-CH=CH	<u>7</u> (60)

Tableau 2. Stéréospécificité de l'acylation*

Composé de départ	chlorure d'acide	stéréochimie de la cétone obtenue**
<u>1</u> trans	tBuCOCl	<u>5</u> Z
<u>1</u> trans:55 %, cis: 45 %	"	<u>5</u> E : 45 % ; Z : 55 %
<u>1</u> trans:15 %, cis: 85 %	cyclo-C ₆ H ₁₁ COCl	<u>6</u> E : 85 % ; Z : 15 %

* : Une étude plus complète est en cours. ** : Dosages effectués par RMN du ¹³C.

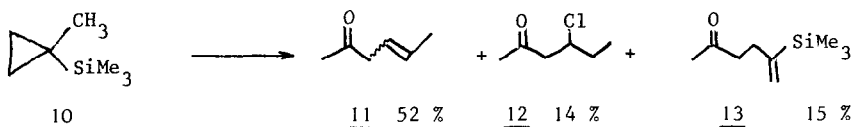
Dans tous les cas, la cétone β,γ -éthylénique est obtenue avec un rendement satisfaisant ; de plus, les produits 4, 5 et 6 n'avaient jamais été décrits à notre connaissance.

Avec $R = \text{CH}_3$, $i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$ et $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, la réaction est univoque. Avec $R = \text{C}_2\text{H}_5$ et $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, on isole, à côté du produit attendu, les chlorocétones 8 et 9 stables et qui peuvent être facilement éliminées par simple distillation ou par chromatographie sur colonne de silice : $\text{RCOCH}_2\text{CHClCH}_3$: $R = \text{C}_2\text{H}_5$ 8, rdt : 8 % ; $R = \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$ 9, rdt : 25 %.

Cette réaction, qui utilise comme substrat 1 facile d'accès, est opérationnelle au point de vue synthétique et très générale. La cétone β,γ -éthylénique formée est exempte de son isomère conjugué, ce qui confère un avantage particulier à notre méthode. En effet, l'acylation classique du butène-1 conduit à un mélange de cétones α,β - et β,γ -éthyléniques ainsi que de cétone β -chlorée instable ; ceci est dû à la formation de HCl, responsable de l'isomérisation de la cétone β,γ -éthylénique en cétone conjuguée.

Il faut noter le rôle primordial du groupe silyle sur l'orientation de la réaction. Ainsi, en l'absence de silicium, Hart et al.² ont montré, par exemple avec le méthylcyclopropane, que l'acétylation conduisait à un mélange complexe. Contrairement à ce qui avait été observé avec le méthylcyclopropane, l'ouverture du cycle de 1 est régiosélective, ce qui est dû à la stabilisation des carbocations β -siliciés³ d'une part et à la présence du substituant méthyle d'autre part. La stéréospécificité de la réaction suggère un mécanisme d'acylation concerté. Une étude plus approfondie est en cours.

Si les groupes méthyle et silyle sont portés par le même atome de carbone, la double stabilisation n'est plus assurée et l'acétylation n'est pas régiospécifique :



Synthèse de l'acide butène-2 sulfonique 1 réagit avec $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ ^{4,5}, agent de sulfonation à la fois doux et efficace,⁶ selon un processus précédemment décrit⁷ pour conduire à $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ 14 donnant $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 15, (rdt global 60 %) après hydrolyse, tous deux produits nouveaux. La stéréochimie de la réaction n'a pas été étudiée.

Références et Notes

- 1 - R.J. Rawson et I.T. Harrison, *J.Org.Chem.*, **35**, 2057(1970).
- 2 - H. Hart et R. Schlosberg, *J.Amer.Chem.Soc.*, **90**, 5189(1968).
- 3 - Voir, par exemple, M.A. Cook, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *J.Organometal.Chem.*, **24**, 301 (1970). Voir aussi les références citées dans la mise au point de T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, 761(1979).
- 4 - N. Duffaut, R. Calas et J. Dunoguès, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 512(1963) et réf.citées.
- 5 - M. Birot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas et M. Lefort, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 442(1979).
- 6 - P. Bourgeois, G. Mèrault, N. Duffaut et R. Calas, *J.Organometal.Chem.*, **59**, 145(1973) et réf. citées.
- 7 - M. Grignon-Dubois, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas et B. Henner, *J.Organometal.Chem.*, **124**, 135(1975).