

NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX CETONES α -ALLENIQUES

Jean-Paul PILLOT*, Bernard BENNETAU, 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 (L.A. n° 35) - Université de Bordeaux I - 351, Cours de la Libération 33405 TALENCE Cédex (France).

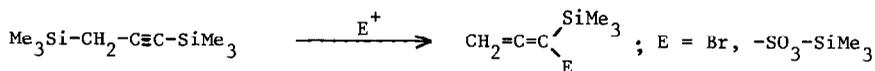
SUMMARY : Propargyltrimethylsilane and 1,3-bis(trimethylsilyl)propyne react with acyl halides to afford α -allenic ketones. In the case of 1,3-bis(trimethylsilyl)-3-methyl-1-butyne a 1,3-dienic ketone is obtained by a process which involves first a Si-C propargylic bond cleavage under acidic conditions.

Les cétones α -alléniques présentent un grand intérêt, en tant qu'intermédiaires de synthèse par exemple, mais les méthodes permettant de les préparer sont encore peu nombreuses (1). Comme voies d'accès récentes, on peut mentionner l'hydrolyse de nitriles alléniques (2) et l'action des lithiens alléniques sur les amides N,N-disubstitués (3). Cependant les cétones du type $R-CO-CH=C=CH_2$ demeurent difficiles à obtenir.

Quelques publications récentes décrivant de nouvelles voies d'accès aux propargylsilanes de structure $Me_3Si-CH_2-C\equiv C-R$ et leur utilisation en synthèse organique (4-8), nous incitent à présenter nos résultats préliminaires concernant l'acylation de ces composés.

En effet, ce sont des intermédiaires qui présentent *a priori* un grand intérêt potentiel pour la synthèse organique. Pourtant, on ne dispose encore que de renseignements fragmentaires sur leurs possibilités réactionnelles, surtout si on les compare à d'autres précurseurs organosiliciés très utilisés tels que les allyl-, vinyl- et alcynylsilanes. Cela peut s'expliquer notamment par la faible diversité des composés à liaison Si-C propargylique décrits jusqu'à présent.

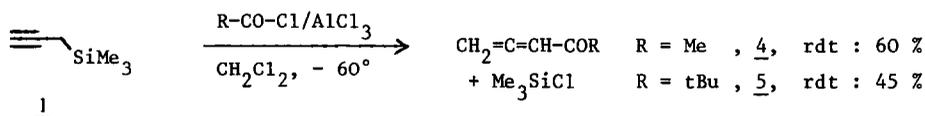
Les travaux effectués dans notre Laboratoire par MERAULT et BOURGEOIS (9) avaient montré que les propargylsilanes réagissaient avec les électrophiles. En effet, ces auteurs avaient trouvé que la monodésilylation du bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne par certains réactifs électrophiles (brome, chlorosulfonate de triméthylsilyle), conduisait à l'élimination sélective du groupe silyle situé sur le carbone propargylique, avec formation des dérivés alléniques fonctionnels correspondants :



Nous avons déjà développé des méthodes de préparation de cétones α,β - et β,γ -éthyléniques à partir respectivement de vinyl- et d'allylsilanes (10-14) et nous avons

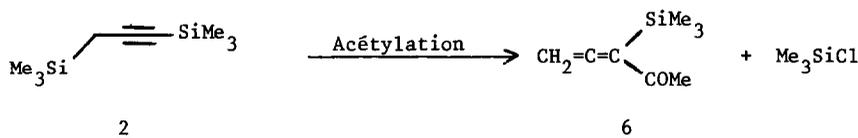
donc logiquement envisagé l'acylation, en présence de chlorure d'aluminium, de quelques dérivés à liaison Si-C propargylique aisément accessibles : le propargyltriméthylsilane 1, le bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne 2, et le bis(triméthylsilyl)-1,3 méthyl-3 butyne 3.

Par action, soit du chlorure d'acétyle, soit du chlorure de pivaloyle sur le propargyltriméthylsilane, nous avons obtenu les α -allénylcétone correspondantes 4 et 5, que nous avons identifiées par voie physico-chimique. 4 : IR : 1690 cm^{-1} (C=O), 1940, 1960 cm^{-1} (C=C=C), 3060 cm^{-1} (=CH₂) ; RMN ¹H (δ ppm, 60 MHz, CCl₄) ; 2,08 (s, 3H) ; 5,15 (massif constitué de 2 raies élargies, 2H) ; 5,58 (massif ayant l'aspect d'un triplet, 1H). - 5 : IR : 1675 cm^{-1} (C=O), 1935, 1965 cm^{-1} (C=C=C), 3080 cm^{-1} (=CH₂) ; RMN ¹H (δ , 60 MHz CCl₄) : 1,10 (s, 9H), 5,00 (d, 2H), 5,90 (t, 1H).



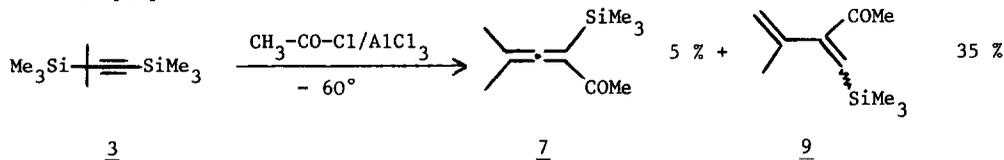
Le propargyltriméthylsilane conduit donc à de bons résultats, comparativement à l'acylation du triméthylsilyl-1 nonyne-2 rapportée par PETERSON et al. (6) (rendement en cétone α -allénique : 3 % dans ce cas). Cela pourrait s'expliquer par les mauvaises conditions expérimentales utilisées par ces auteurs qui laissent le milieu réactionnel revenir à la température de 0°C, alors qu'il est nécessaire de le maintenir à - 50° en raison de la fragilité des cétones α -alléniques en présence d'un acide de Lewis (15, 16).

Dans le cas de 2, nous avons montré que la liaison Si-C propargylique est scindée sélectivement en conduisant à la cétone 6 avec un rendement de 60 % après distillation :



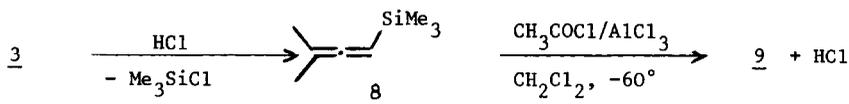
6 Eb₂₅ : 75° - IR : 760, 840, 1250 cm^{-1} (SiMe₃) ; 1680 cm^{-1} (C=O) ; 1920, 1935 cm^{-1} (C=C=C) ; RMN du proton (60 MHz) : - 0,05 ppm (s, 9H) ; 2,03 (s, 3H) ; 4,55 (s, 2H).

Dans les mêmes conditions d'acétylation, 3 réagit d'une manière différente : nous obtenons essentiellement la cétone diénique 9, alors que la cétone allénique 7 n'est formée qu'en faible proportion :



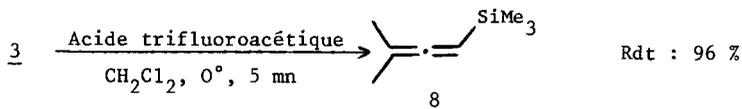
La protodésilylation de 3 en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, inévitable même en travaillant sous argon, serait plus rapide que la réaction d'acylation. L'intermédiaire allénique 8 formé subirait ensuite l'acétylation au niveau du carbone 2 et condui-

rait alors à la cétone 9. L'acide chlorhydrique est régénéré dans la dernière étape et engendre donc le processus catalytique de la protolyse :

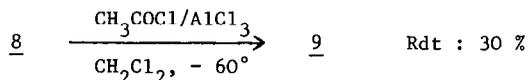


Les deux observations suivantes confirment cette hypothèse :

- Le propargylsilane 3 est sensible à l'action des acides ; ainsi, nous avons obtenu 8 avec un excellent rendement en présence d'acide trifluoroacétique :



- nous avons vérifié que 8 conduit à la cétone 9 dans les conditions habituelles d'acylation :



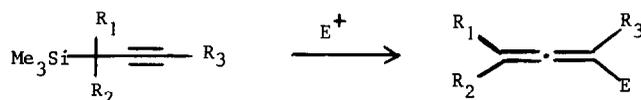
9 : IR : 1250, 860, 760 cm^{-1} (SiMe_3), 1580 cm^{-1} (C=C conjuguée), 1680, 1690 cm^{-1} (C=O conjugué), 3095 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$). RMN ^1H (δ ppm, 60 MHz CCl_4) : 0,23 (s, 9H) ; 1,90 (m, 3H) ; 2,30 (s, 3H) ; 4,80 (m, 1H) ; 5,05 (m, 1H) ; 6,50 (m, 1H) ; m/e 182,167,75,74,73,45,43

Nous notons que l'attaque électrophile a lieu essentiellement sur le carbone central du système allénique, ce qui montre que le groupe triméthylsilyle n'oriente pas dans ce cas la réaction par stabilisation du carbocation en β . Cela est en accord avec les observations d'autres auteurs dans le cas de composés analogues (17).

Précisons que la seule voie d'accès à 3 décrite auparavant consistait à effectuer la double lithiation de l'isopropylacétylène, difficile d'accès, puis la silylation par Me_3SiCl (18).

Pour notre part, nous avons obtenu 3 par un procédé original et beaucoup plus pratique puisque nous avons montré que la silylation par voie magnésienne du composé de formule $\text{Cl}-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 10 très aisément accessible à partir du méthyl-3 butyne-1 ol-3 (19) (matière première bon marché), s'effectue sans transposition allénique pour donner 3 (rdt après distillation : 75 % à partir de 10).

L'extension de ce travail à la synthèse des propargylsilanes disubstitués en α - du groupe triméthylsilyle par des groupes alkyles R_1 et R_2 , est en cours à partir des alcools propargyliques correspondants. En effet, les composés de ce type pourraient permettre d'obtenir des dérivés alléniques fonctionnels plus stables que ceux qui possèdent un $>\text{C}=\text{CH}_2$ terminal selon le schéma :



BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) M. HUCHÉ, Tetrahedron, 1980, 36, 331.
- (2) P. CRESSON, C.R.Acad.Sci. Paris, 1977, 284C, 247.
- (3) J.C. CLINET et G. LINSTRUMELLE, Nouv.J.Chim., 373, 1, 1977.
- (4) A.D. DESPO, S.K. CHIU, T. FLOOD et P.E. PETERSON, J.Amer.Chem.Soc., 1980, 102, 5120.
- (5) R. SCHMID, P.L. HUESMANN et W.S. JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc., 1980, 102, 5122.
- (6) T. FLOOD et P.E. PETERSON, J.Org.Chem., 1980, 24, 5006.
- (7) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 453.
- (8) Idem, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 455.
- (9) a) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, C.R.Acad.Sci.Paris, 1971, 272 C, 714.
b) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, J.Organometal.Chem., 1972, 39, C 44.
- (10) J.-P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, C.R.Acad.Sci.Paris, 1974, 278 C, 789.
- (11) Idem, Bull.Soc.Chim.Fr., 1975, 2143.
- (12) R. CALAS, J. DUNOGUES, J.-P. PILLOT, C. BIRAN, F. PISCIOTTI et B. ARREGUY, J.Organometal Chem., 1975, 85, 149.
- (13) J.-P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, Tetrahedron Lett., 1976, 1871.
- (14) J.-P. PILLOT, B. BENNETAU, J. DUNOGUES et R. CALAS, ibid., 1980, 4717.
- (15) 4 et 5 présentent une faible stabilité [ainsi, après distillation ($Eb_{760} : 125^{\circ}C$), 4 contient 10 à 20 % de polymères]. Il est donc préférable de les isoler par filtration sur gel de silice ou d'alumine, après élimination sous vide du Me_6Si_2O formé au cours de la réaction.
- (16) La cétone 4 peut être accompagnée de proportions variables, selon les essais, d'une cétone chlorée (test de Beilstein positif) qui n'a pas été séparée, mais qui correspond vraisemblablement à la formule $CH_3-CO-CH_2-C(Cl)=CH_2$ (RMN du proton, 60 MHz : 3,27 s ; 5,25 s) - IR : 1730 cm^{-1} (C=O non conjugué).
- (17) M. MONTURY, B. PSAUME et J. GORE, Tetrahedron Lett., 1980, 163.
- (18) W. PRIESTER, R.W. WEST et T.L. CHWANG, J.Amer.Chem.Soc., 1976, 98, 8413.
- (19) a) M.F. SHOSTAKOVSKII, N.V. KOMAROV, V.P. KUZNETSOVA et I.I. IGONINA, Akad.Nauk SSSR, Bull.Div.Chem.Sci., 1962, 470.
b) C.N. BUSH et D.E. APPLEQUIST, J.Org.Chem., 42, 1977, 1076.

(Received in France 5 May 1981)
