

NOUVELLES METHODES DE DESHALOGENATION ET DE FORMATION D'ETHERS D'ENOL TRIMETHYLSILYLIQUES
 PAR ACTION DE iPr_2NLi SUR QUELQUES α -BROMOCETONES.

Jacques-Emile DUBOIS, Claude LION et Jean-Yves DUGAST

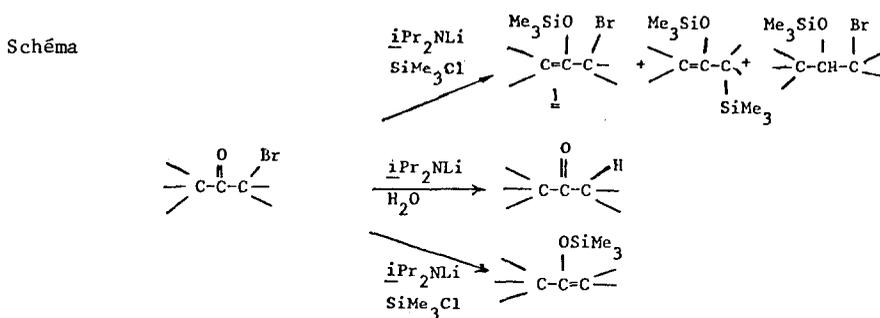
Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Université Paris VII (associé au C.N.R.S.),
 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS, France.

iPr_2NLi reacts with substituted α -bromoketones to yield the debrominated ketone after hydrolysis or the TMS-enol ether after addition of $SiMe_3Cl$. Both reactions are quantitative within a few minutes.

La tertioalkylation induite par les acides de Lewis des éthers d'énol triméthylsilyliques est une réaction bien connue, permettant l'accès à de nouvelles structures, cétones aldéhydes et esters carboxyliques (1-3).

Cette réaction *intermoléculaire* n'a jusqu'à présent aucun équivalent *intramoléculaire* étant donné les difficultés de préparer les éthers d'énol triméthylsilyliques portant un halogène sur un carbone trisubstitué. Certes quelques exemples d'accès à ces composés difonctionnels 1 ont été décrit précédemment par action d'une base sur une α -bromocétone en série alicyclique, bicyclique et aliphatique peu substituée⁴⁻⁹ mais leur accès est réputé difficile.⁶

Dans nos essais de préparation de ces composés par action du diisopropylamidure de lithium (iPr_2NLi) sur quelques α -bromocétone substituées à brome secondaire ou tertiaire, nous avons mis en évidence deux nouvelles réactions. En effet, si l'action de iPr_2NLi sur les α -chloro ou bromocétone conduit généralement à un mélange d'éther d'énol triméthylsilylique bromé,^{4,5} de produits d'échange et de réduction⁷⁻⁹ (Schéma), nous montrons que cette réaction permet avec les α -bromocétone plus substituées une deshalogénéation et l'accès direct par action du chlorure de triméthylsilyle à l'éther d'énol dans des conditions particulièrement douces et avec des rendements quantitatifs.



La transformation des α -bromocétone en cétones est une réaction intéressante en synthèse organique¹⁰ et de nombreux réactifs ont été introduits au cours de ces dernières années pour effectuer cette transformation dans des conditions douces en évitant ainsi les réarrangements du type Favorskii.¹¹

L'action de deux équivalents de iPr_2NLi dans le THF à -78° permet le passage instantané de la bromocétone à la cétone, après hydrolyse, avec des rendements quantitatifs (Tableau I).

TABLEAU I : Addition de 2 équivalents de iPr_2NLi aux bromocétone à -78° suivie d'hydrolyse.

α -bromocétone	produits (rdt en %)
$iPrCOBrMe_2$	$iPrCOiPr$ (97) ^a
$tBuCOBrMe_2$	$tBuCOiPr$ (92)
$tBuCOBrEtMe$	$tBuCOsecBu$ (94)
$tBuCOBrHtBu$	$tBuCOneoPen$ (82)
$tBuCOBrEt_2$	$tBuCOCHEt_2$ (78)
	a) (50% avec 1 equ. de LDA)

En ajoutant au mélange réactionnel un équivalent de chlorure de triméthylsilyle, on isole de manière instantanée l'éther d'énol triméthylsilylique en rendement quantitatif à -78° , ouvrant la voie à une nouvelle synthèse d'éthers d'énol plus aisée que celles décrites dans la littérature¹²⁻¹⁶ (Tableau II).

TABLEAU II : Action de 2 équivalents de iPr_2NLi aux α -bromocétone à -78° suivie d'addition de $SiMe_3Cl$.

α -bromocétone	produits (rdt en %)	
$iPrCOBrMe_2$	$iPrC(OSiMe_3)=CMe_2$ (98) ^a	a. 61% à température ambiante à partir de la cétone au bout de 6h.
$tBuCOBrMe_2$	$tBuC(OSiMe_3)=CMe_2$ (95) ^b	b. 68% à partir de la cétone (25°, 12h.)
$tBuCOBrEtMe$	$tBuC(OSiMe_3)=CEtMe$ (96)	
$tBuCOCHBrEtBu$	$tBuC(OSiMe_3)=CHtBu$ (81)	c. 10% à partir de la cétone (25°, 24h.)
$tBuCOBrEt_2$	$tBuC(OSiMe_3)=CEt_2$ (92) ^c	

Les rendements en éther triméthylsilylique sont très différents selon que le produit de départ est l' α -bromocétone ou la cétone correspondante.

Ces expériences semblent également spécifiques des α -bromocétone qui fournissent des produits différents de ceux obtenus avec des α -chlorocétone moins substituées⁷ ou avec des bases différentes.^{3,9}

REFERENCES

- M.T. Reetz, Ang.Chem.Int.Ed., 1982, 21, 96 et références citées.
- I. Kawajima, E. Nakamura et M. Shimizu, J.Am.Chem.Soc., 1982, 104, 1025.
I. Fleming, J. Igbal et E.P. Krebs, Tetrahedron, 1983, 39, 841.
- C. Lion et J.E. Dubois, Tetrahedron, 1981, 31, 319; Bull.Soc.Chim.Fr., 1982, II, 375.
- H. Sakurai et al., J.Org.Chem., 1981, 46, 4631; Tetrahedron Letters, 1980, 21, 2325; Ang.Chem.Int.Ed., 1979, 18, 163.
- R.D. Miller et D.R. McKean, Syn.Comm., 1982, 12 (4) 319.
- M.T. Reetz, I. Chatziiosifidis et K. Schwellnus, Ang.Chem.Int.Ed., 1981, 20, 687 et réf.citées
- C. Kowalski, X. Creary, A.J. Rollin et M. Carmel Burke, J.Org.Chem., 1978, 43, 2601.
- C. Kowalski, M.L. O'Dowd, M. Carmel Burke et K.W. Fields, J.Am.Chem.Soc., 1980, 102, 5411.
- C.J. Kowalski, A.E. Weber et K.W. Fields, J.Org.Chem., 1982, 47, 5088.
- D.L.J. Clive et P.L. Beaulieu, J.Org.Chem., 1982, 47, 1124 et références citées.
- A.S. Kende, Org. Reactions, 1960, 11, 261; A.A. Akhren, T.K. Ustynuk et Y.A. Titov Russ. Chem. Rev., 1970, 39, 732.
- J.K. Rasmussen, Synthesis, 1977, 91.
- H.O. House, L.J. Czuba, H. Gall et H.D. Olmstead, J.Org.Chem., 1969, 34, 2324.
- C.A. Brown, Ibid, 1974, 39, 1324.
- P.F. Hudrlik et J.M. Takacs, Ibid, 1978, 43, 3861.
- R.D. Miller et D.R. McKean, Synthesis, 1979, 730.

(Received in France 13 July 1983)