

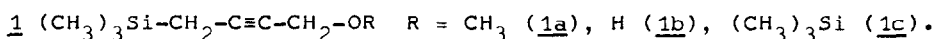
REACTIVITE DE SILANES PROPARGYLIQUES α -FONCTIONNELS VIS A VIS DES DERIVES CARBONYLES : PREPARATION D'ALCOOLS-ETHERS, DE DIOLS ET DE DIOXANES ALLENIQUES.

Jacques PORNET, Benjamin RANDRIANOELINA et Léone MIGINIAC*

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique,
 Université de Poitiers, 86022 POITIERS, France.

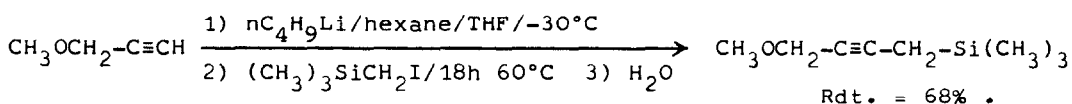
Summary : Type 1 functional propargyltrimethylsilanes react with carbonyl derivatives, in the presence of titanium tetrachloride or tetra-n-butylammonium fluoride, to produce allenic alcohols-ethers, diols and dioxanes.

Il a été montré que les propargylsilanes diversement substitués agissent avec transposition propargylique sur les réactifs électrophiles, en présence de catalyseurs (1-15). Nous étudions ici la réactivité, vis à vis des dérivés carbonylés, de silanes propargyliques fonctionnels 1 :



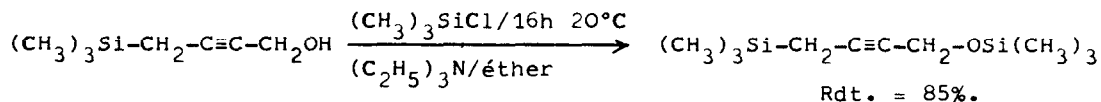
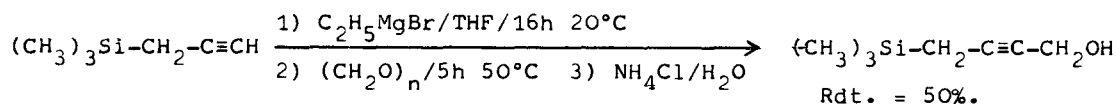
Nous avons préparé les silanes 1 selon deux voies :

1) Silane 1a : on opère d'après (16), à partir du méthoxy-1 propyne-2 (17) :

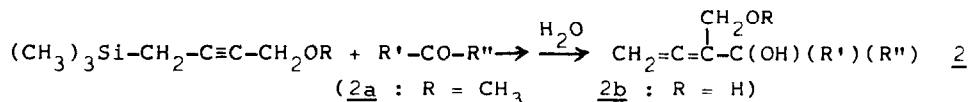


Cette voie ne donne pas de résultats satisfaisants dans le cas de 1b et 1c.

2) Silanes 1b et 1c : on réalise, à partir du propargyltriméthylsilane préparé selon (18), la séquence réactionnelle suivante :



Compte tenu du comportement habituel des silanes propargyliques (1-15), nous pensons obtenir les dérivés 2 :



En pratique, les silanes 1 réagissent effectivement avec les aldéhydes et plus difficilement avec les cétones, mais des produits autres que les dérivés 2 peuvent se former, selon le silane, le dérivé carbonylé et le catalyseur utilisés (tableaux 1 et 2).

Tableau 1 : Action de 1 sur les dérivés carbonylés, en présence de $TiCl_4$.

R'-CO-R''	Silane	Conditions *	Produits obtenus (20)	Rdt ** %
$(CH_3)_2CH-CHO$	<u>1a</u>	5/2/4 (a)	<u>2a</u> R' = i-C ₃ H ₇	66
C_2H_5-CHO	<u>1a</u>	5/2/4 (a)	<u>2a</u> R' = C ₂ H ₅	46
			$CH_2=C(Cl)-C(CH_2-OCH_3)=CH-C_2H_5$	13

$(CH_3)_2CH-CHO$	<u>1b</u>	9/2,5/4 (a)	<u>3b</u> R' = i-C ₃ H ₇	77
C_2H_5-CHO	<u>1b</u>	5/2,5/4 (a)	<u>3b</u> R' = C ₂ H ₅	90
$(CH_3-CO-CH_2Cl)$	<u>1b</u>	9/2,5/4 (a)	<u>2b</u> R' = CH ₃ , R'' = CH ₂ Cl	5

$(CH_3)_2CH-CHO$	<u>1c</u>	5/2,5/4 (a)	<u>3b</u> R' = i-C ₃ H ₇	85
"	<u>1c</u>	9/2,5/4 (a)	<u>3b</u> R' = i-C ₃ H ₇	80
CH_3-CHO	<u>1c</u>	9/2/4 (b)	<u>3b</u> R' = CH ₃	78
C_2H_5-CHO	<u>1c</u>	5/2,5/4 (a)	<u>3b</u> R' = C ₂ H ₅	92
$(n-C_6H_{13})-CHO$	<u>1c</u>	9/2,5/4 (a)	<u>3b</u> R' = n-C ₆ H ₁₃	90
$(CH_3-CO-CH_2Cl)$	<u>1c</u>	9/2,5/4 (a)	<u>2b</u> R' = CH ₃ , R'' = CH ₂ Cl	40

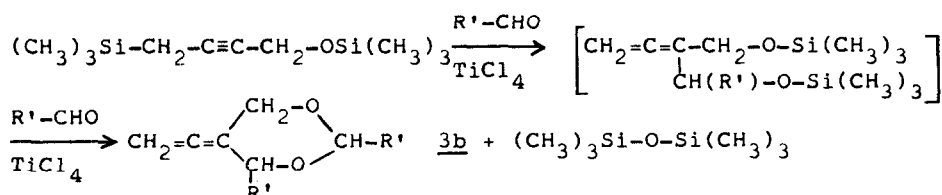
* mmoles dérivé carbonylé/ mmoles catalyseur/ mmoles silane ; (a)-60°C à +15°C en 5mn et 1h à 15°C ; (b)- 60°C à 0°C en 15mn et 1h à 0°C.

**Dans le cas de 3b, le rendement est calculé par rapport à l'aldéhyde, pour les proportions 5/2,5/4, et par rapport au silane pour les proportions 9/2,5/4.

1) Réactions en présence de $TiCl_4$ (Tableau 1)

Le silane 1a agit sur les aldéhydes aliphatiques pour conduire, avec des rendements moyens, aux dérivés 2a attendus; on peut remarquer, en outre, la présence d'une faible quantité de diène conjugué chloré, composé dont la formation a déjà été observée dans des réactions similaires (8,15). Le silane 1a ne réagit pas avec les cétones.

Les silanes 1b et 1c réagissent avec les aldéhydes aliphatiques pour conduire, avec d'excellents rendements, à des dioxannes-1,3 alléniques 3b, quelles que soient les proportions d'aldéhyde et de silane utilisées; ce résultat peut se justifier, par exemple dans le cas de 1c, de la manière suivante :



Ces silanes réagissent difficilement avec les cétones : seule la chloracétone a donné un résultat, conduisant alors uniquement au diol-1,3 2b.

Tableau 2 : Action de 1 sur les aldéhydes, en présence de $(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$.

R'-CHO	Silane	Solvant	Conditions *	Produits obtenus (21)	Rdt. %
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$	<u>1a</u>	THF	4/Cat./4 (c)	<u>2a</u> R' = i-C ₃ H ₇	51
"	<u>1a</u>	DMF/HMPT	5/Cat./4 (e)	<u>2a</u> R' = i-C ₃ H ₇	57
"	"	"	"	<u>4a</u> R' = i-C ₃ H ₇	9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHO}$	<u>1a</u>	DMF/HMPT	5/Cat./4 (e)	<u>2a</u> R' = C ₂ H ₅	50
"	"	"	"	<u>4a</u> R' = C ₂ H ₅	19
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$	<u>1b</u>	DMF/HMPT	5/Cat./4 (e)	<u>2b</u> R' = i-C ₃ H ₇	44
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$	<u>1c</u>	THF	4/Cat./4 (d)	<u>2b</u> R' = i-C ₃ H ₇	35
"	<u>1c</u>	THF	4/Cat./4 (c)	<u>2b</u> R' = i-C ₃ H ₇	38
"	<u>1c</u>	DMF/HMPT	4/Cat./4 (e)	<u>2b</u> R' = i-C ₃ H ₇	45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHO}$	<u>1c</u>	THF	4/Cat./4 (c)	<u>2b</u> R' = C ₂ H ₅	0
"	<u>1c</u>	THF	4/Cat./4 (e)	<u>2b</u> R' = C ₂ H ₅	5
"	<u>1c</u>	DMF/HMPT	4/Cat./4 (e)	<u>2b</u> R' = C ₂ H ₅	56
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CHO}$	<u>1c</u>	DMF/HMPT	4/Cat./4 (e)	<u>2b</u> R' = n-C ₆ H ₁₃	50

* mmoles aldéhyde/0,2 ml d'une sol. 1 M $(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ dans le THF/ mmoles silane ; (c) 1h à 20°C et 15h à 50°C ; (d) réaction à 20°C et 15h à 20°C ; (e) réaction à 0°C et 2h à 0°C.

2) Réactions en présence de $(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ (Tableau 2)

Le silane 1a réagit avec les aldéhydes pour conduire ici encore aux dérivés 2a attendus ; l'emploi du mélange DMF/HMPT (19) au lieu du THF, améliore le rendement, mais on obtient alors une petite quantité de produit 4a résultant d'une réaction sans transposition propargylique : $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-C(OH)(R')(R'')}$ 4a ; un tel phénomène a déjà été observé dans le cas de silanes propargyliques simples (9,10).

Les silanes 1b et 1c agissent facilement sur les aldéhydes, au sein du mélange DMF/HMPT, pour conduire aux diols-1,3 alléniques 2b, avec de bons rendements et sans formation dans ce cas de dérivés 4b qui résulteraient d'une réaction sans transposition propargylique. La réaction a lieu dès 0°C dans ce mélange de solvants, ce qui permet d'éviter l'intervention de réactions secondaires qui se manifestent de manière importante au sein du THF dès 20°C : il s'agit essentiellement de la protodésilylation du silane (obtention après hydrolyse d'un mélange de butadiène-2,3 ol-1 et de butyne-2 ol-1) et de la crotonisation de l'aldéhyde, surtout lorsqu'il correspond à un groupe R' primaire, les ions F⁻ favorisant nettement cette réaction (22). Enfin, on n'observe pas de réaction avec la chloracétone, même en opérant au sein du mélange DMF/HMPT.

En résumé, l'action des silanes 1 sur les dérivés carbonyles constitue donc une méthode très intéressante de préparation d'alcools-éthers, de diols et de dioxannes alléniques, qui sont pour la plupart des composés nouveaux. La généralisation des réactions étudiées ici est en cours, en particulier la préparation de dioxannes-1,3 alléniques diversement substitués à partir

d'autres silanes propargyliques α -fonctionnels.

Tous les produits nouveaux ont des spectres IR, ^1H RMN et de masse en accord avec la structure proposée et des analyses centésimales correctes (C, H, \pm 0,3%).

Bibliographie

- (1) P. BOURGEOIS et G. MERAULT, C.R. Acad. Sci., 1971, 273C, 714.
- (2) P. BOURGEOIS et G. MERAULT J. Organometal. Chem., 1972, 39, C44.
- (3) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, J. Organometal. Chem., 1975, 93, 43.
- (4) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1980, p. 2049.
- (5) A.D. DESPO, S.K. CHIU, T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5120.
- (6) R. SCHMID, P.L. HUESMANN et W.S. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 5122.
- (7) T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Org. Chem., 1980, 45, 5006.
- (8) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, p. 453.
- (9) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 1981, p. 455.
- (10) J. PORNET et B. RANDRIANOELINA, Tetrahedron Lett., 1981, p. 1327.
- (11) J.P. PILLOT, B. BENNETAU, J. DUNOGUES et R. CALAS, Tetrahedron Lett., 1981, p. 3401.
- (12) J. PORNET et N'B. KOLANI, Tetrahedron Lett., 1981, p. 3609.
- (13) B. BENNETAU, J.P. PILLOT, J. DUNOGUES et R. CALAS, J.C.S. Chem. Comm., 1981, p. 1094.
- (14) J. PORNET, K. JAWORSKI, N'B. KOLANI, D. MESNARD et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1982, 236, 177.
- (15) J. PORNET, D. MESNARD et L. MIGINIAC, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 4083.
- (16) S.K. CHIU et P.E. PETERSON, Tetrahedron Lett., 1980, p. 4047.
- (17) L. BRANDSMA, "Preparative Acetylenic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1971.
- (18) J.C. MASSON, M. LE QUAN et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p. 777.
- (19) G. MAJETICH, A.M. CASARES, D. CHAPMAN et M. BEHNKE, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 1909.
- (20) Mode opératoire : CH_2Cl_2 (10 ml), réactifs et conditions (voir tableau 1), $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, extraction par $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, K_2CO_3 , distillation et CPG sur colonne à remplissage SE 30 ou Carbowax.
- (21) Mode opératoire :
 - 1) au sein du THF : THF (10 ml), dérivé carbonylé, silane, puis 0,2 ml d'une solution 1M de $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ dans le THF, conditions (voir tableau 2), méthanolyse, $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, extraction par $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, K_2CO_3 , distillation et CPG sur colonne à remplissage SE 30 ou Carbowax.
 - 2) au sein du DMF/HMPT : DMF (8 ml), dérivé carbonylé, silane en solution dans 4 mmoles de HMPT, puis 0,2 ml d'une solution 1M de $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ dans le THF, conditions (voir tableau 2) et traitements analogues à ceux utilisés pour la réaction effectuée au sein du THF.
- (22) J.A. PARKER. Adv. Org. Chem., 1965, 5, 1.

(Received in France 25 October 1983)