

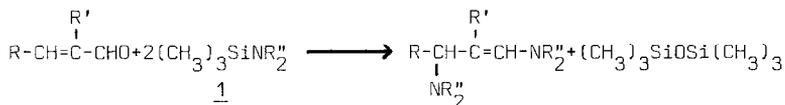
ADDITION NUCLEOPHILE DES DIALKYLAMINOTRIMETHYLSILANES
 SUR LES CETONES α -ETHYLENIQUES :
 ACCES AUX ENOXYLSILANES DERIVES DES β -AMINOCETONES

Jean-Claude Combret, Jean-Louis Klein et Mohamed Mouslouhouddine

Laboratoire de Synthèse Organique, U.E.R. Sciences de l'Université de Rouen
 BP 67, 76130 Mont-Saint-Aignan, France

Abstract : Trimethylsilylamines react with α -ethylenic ketones to yield amino trimethylsilylenol ethers 3 which are the yet unknown silylenol ethers of β -amino ketones.

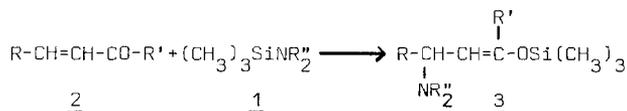
Nous avons décrit récemment la synthèse de bisdialkylamino-1,3 alcènes-1 par réaction des dialkylaminotriméthylsilanes 1 avec les aldéhydes α -éthyléniques (1,2).

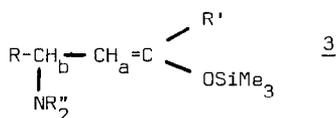


Le comportement nucléophile des silylamines 1, illustré par le schéma précédent, n'a été que rarement signalé (3) alors qu'il existe de nombreux exemples d'une telle réactivité dans le cas général des trialkylsilanes hétérosubstitués (O,S,Se,P...) (4).

Nous décrivons ici l'extension de cette étude au cas des cétones α -éthyléniques 2 et la formation de composés résultant de l'addition d'un seul équivalent de silylamine sur le système insaturé.

L'étude spectroscopique (RMN ^1H) et chimique (hydrolyse) des produits obtenus permet de proposer la structure énoxyasilane 3 pour ces composés qui résultent donc d'une addition nucléophile-1,4 de 1 sur les cétones insaturées 2.





cétone <u>2</u>	NR ₂ '	catalyseur 1)	temps de réaction 1)	caractéristiques physiques et rendement 2)	RMN ¹ H 3)			
					H _a	H _b	R	R'
CH ₃ -CO-CH=CH ₂ <u>2a</u>	N(CH ₃) ₂	"triflate"	30mn	85/25 90	4,45(t) J _{ab} =6Hz	2,75(d)	2,75(d)	1,75(s)
		"	1h	95/8 90	4,45(t) J _{ab} =6Hz	2,80(d)	2,80(d)	1,80(s)
CH ₃ -CO-CH=CH-CH ₃ <u>2b</u>		"	4h	4) 92	4,40(d) J _{ab} =9Hz	3,20(m)	1,05(d)	2,15(s) 30% 1,8(s) 70%
CH ₃ -CO-CH=CH-C ₆ H ₅ <u>2c</u>	N(CH ₃) ₂	"	5h	4) 95	4,70(d) J _{ab} =9Hz	4,00(d)	7,2(m)	2,00(s) 20% 1,9(s) 80%
C ₆ H ₅ -CO-CH=CH-C ₆ H ₅ <u>2d</u>	N(CH ₃) ₂	"	3h	4) 95	5,35(d) J _{ab} =9Hz	4,20(d)	7,3(m)	7,3(m)
		"	5h	F=84 90	5,40(d) J _{ab} =9Hz	4,30(d)	7,3(m)	7,3(m)
		"	4h	F=90 95	5,40(d) J _{ab} =9Hz	4,40(d)	7,3(m)	7,3(m)
 <u>2e</u>		"	4h	140/8 60	5,75(d)			

1) Seules les conditions expérimentales optimales sont indiquées

2) Températures d'ébullition en °C/mm Hg ou de fusion (F) en °C ; rendement %

3) Sauf dans le cas de 3e, tous les composés 3 peuvent exister sous la forme Z ou E. Pour 3a et 3d on observe des signaux correspondant à 1 seul isomère (non attribué) ; pour 3b et 3c on observe les valeurs correspondant aux signaux (non attribués) des 2 isomères formés dans les proportions indiquées.

4) Décomposé à la distillation, rendement après purification sur alumine basique.

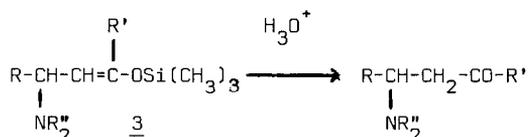
La réaction d'addition de la silylamine est relativement lente et ne conduit à des taux de transformation élevés que dans le cas des cétones 2a, b et c. L'utilisation de catalyseurs (APTS, $ZnCl_2$) permet d'accélérer la réaction et d'augmenter les rendements en 3 dans le cas des autres structures, mais les meilleurs résultats sont obtenus avec le trifluorométhanesulfonate de triméthylsilyle ("triflate de triméthylsilyle") (5). Dans ces conditions tous les composés 3 du tableau sont formés rapidement avec des rendements élevés et un état de pureté satisfaisant (6).

Les amino énoxysilanes 3 sont les dérivés des cétones de Mannich dont la préparation n'a jamais été mentionnée à notre connaissance. L'accès à ces structures à l'aide de la réaction de silylation des β -aminocétones ne semble d'ailleurs pas aisément réalisable (2), alors que les α -aminocétones conduisent dans quelques cas aux énoxysilanes correspondants (7).

Les composés 3 ne réagissent pas en présence d'un excès de silylamine, contrairement à ce que nous avons précédemment observé dans le cas de l'étude des aldéhydes insaturés. En effet, lors de la réaction des silylamines 1 sur le crotonaldéhyde, nous avons pu mettre en évidence -sans l'isoler- un intermédiaire réactionnel dont les caractéristiques spectrales correspondent à la structure 3 ($R'=H$, $R=CH_3$) : ce composé réagit rapidement avec un deuxième équivalent de 1 pour former le diamino-1,3 butène-1. Cette évolution n'est pas observée avec les structures 3 dérivées des cétones éthyléniques lorsque la réaction est conduite avec plus d'un équivalent de silylamine ou après un contact prolongé avec un excès de réactif en présence de catalyseur.

En fonction de ces observations et de l'intervention de catalyseurs, le mécanisme de ces réactions ne peut être précisé à l'heure actuelle mais ne semble pas devoir être ramené à une simple addition nucléophile-1,4 correspondant au résultat formel observé dans le cas des cétones et à la première étape (8) de la réaction avec les aldéhydes.

Les amino énoxysilanes obtenus sont des composés nouveaux facilement préparés avec de bons rendements et aisément purifiés en raison de leur bonne stabilité. Ils sont cependant facilement transformés en β -aminocétones par hydrolyse en milieu faiblement acide (2).



Références et notes :

- 1) J.C. Combret, J.L. Klein et M. Mouslouhouddine, *Synthesis*, sous presse
- 2) M. Mouslouhouddine, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Rouen (1983)

- 3) R. Comi, R.W. Franck, M. Reitano et S. M. Weinreb, *Tetrahedron Letters*, 3107, (1973)
 V.P. Kozyukov et V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 52 (6), 1386, (1982)
 V.P. Kozyukov, V.P. Kozyukov et V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 53, (1), 119, (1983)
 V.P. Kozyukov, V.P. Kozyukov et V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 53, (9), 2091, (1983)
 J.R. Bowser, P.J. Williams et K. Kurz, *J. Org. Chem.*, 48, 4111, (1983)
- 4) E.W. Colvin, "Silicon in Organic Chemistry", Butterworths, London (1981)
 P. Brownbridge, *Synthesis* 1 et 85 (1983)
- 5) R. Noyori, S. Murata et M. Suzuki, *Tetrahedron Letters* 37, 3899 (1981)
 H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Gotz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krageloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West et G. Simchen, *Synthesis*, 1, (1982)
- 6) $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole de cétone 2 et $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole de silylamine 1 dans 20 ml d'éther sous atmosphère d'azote ; on ajoute une goutte de "triflate de triméthylsilyle" à température ambiante ; on agite puis traite le mélange réactionnel comme indiqué dans le tableau. Les caractéristiques spectrales (RMN ^1H , IR, Masse) sont en accord avec les structures proposées.
- 7) M.A. Garst, J.N. Bonfiglio, D.A. Grudoski et J. Marks, *Tetrahedron Letters*, 2671, (1978)
 M.A. Garst, J.N. Bonfiglio, D.A. Grudoski et J. Marks, *J. Org. Chem.*, 45, 2307, (1980)
- 8) Lors d'une autre étude nous avons isolé un intermédiaire de structure

$$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{NR}_2}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\text{C}=\text{CH}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$$
 à partir de l' α -bromocinnamaldéhyde.
 J.L. Klein et J.C. Combret, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II-28, (1983).

(Received in France 2 February 1984)