

CYANURES D'ACYLE ETHYLENIQUES V[†] : ADDITION CONJUGUEE
 DES ETHERS D'ENOLS TRIMETHYLSILYLES.

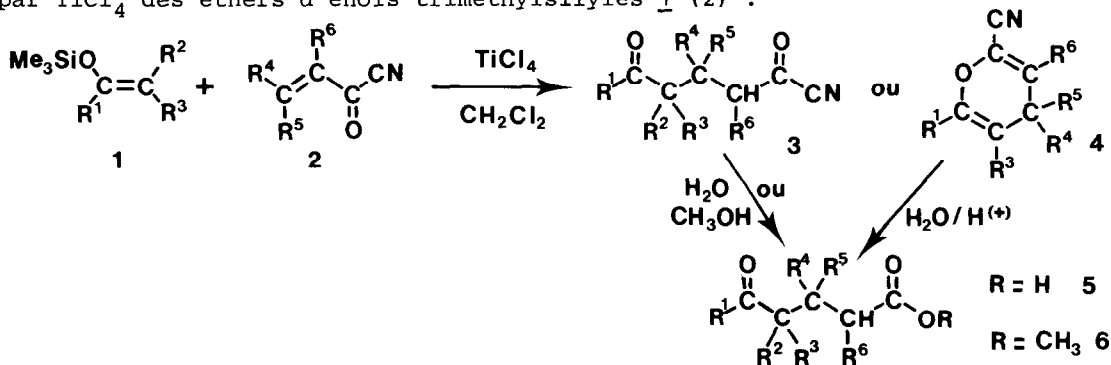
par Douniazad EL-ABED, Abdelkébir JELLAL et Maurice SANTELLI*

(Laboratoire Associé au CNRS n° 109, Centre de St-Jérôme, Rue Poincaré,
 13397 MARSEILLE Cedex 13 - France)

Summary : Conjugate addition of silyl enol ethers to ethylenic acyl cyanides leads to δ-keto-acids or methyl esters after hydrolysis or methanolysis of reaction products.

Les cyanures d'acyle α,β-éthyléniques 2 présentent une réactivité chimique originale par rapport aux énones, esters ou halogénures d'acyle éthyléniques qui est due essentiellement à une activation du carbone β (1).

Nous présentons les résultats concernant l'addition catalysée par TiCl₄ des éthers d'énols triméthylsilylés 1 (2) :

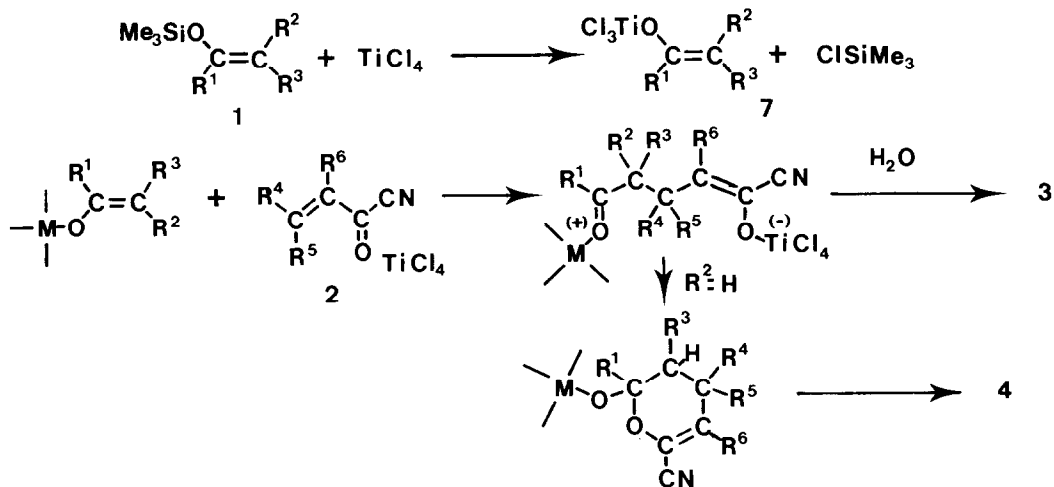


- | | | | |
|---|-------------------|-------------------|--|
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>5a</u> : 30 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^6 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>4b</u> + <u>(3b)</u> \longrightarrow <u>5b</u> : 50 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>3c</u> + <u>(4c)</u> \longrightarrow <u>5c</u> : 65 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>4d</u> + <u>(3d)</u> \longrightarrow <u>5d</u> : 60 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>3e</u> + <u>(4e)</u> \longrightarrow <u>6e</u> : 50 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^6 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>4f</u> + <u>(3f)</u> \longrightarrow <u>5f</u> : 55 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>4g</u> + <u>(3g)</u> \longrightarrow <u>5g</u> : 60 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | <u>4h</u> + <u>(3h)</u> \longrightarrow <u>5h</u> : 75 % |
| $\text{R}^1-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | \longrightarrow <u>5i</u> : 45 % |
| $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | \longrightarrow <u>3j</u> \longrightarrow <u>6j</u> : 35 % |
| $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | \longrightarrow <u>3k</u> \longrightarrow <u>6k</u> : 40 % |
| $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2-\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$ | \longrightarrow | \longrightarrow | \longrightarrow <u>3l</u> \longrightarrow <u>6l</u> : 25 % |

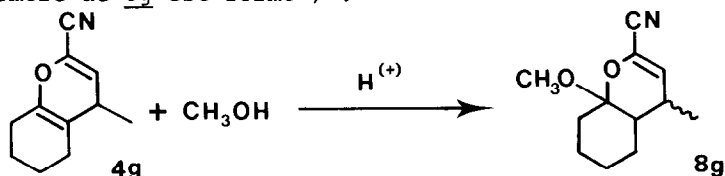
[†]Partie IV : voir ref. 1

Les rendements indiqués correspondent aux produits isolés (3) (4).

Les pyranes 4 proviennent de la cyclisation de l'énolate formé intermédiairement après addition de l'éther 1 (ou de l'énolate de trichlorotitane 7, si la substitution du silicium est plus rapide que l'addition de 1 (9)):



Les pyranes 4 traités par le méthanol anhydre conduisent à des acétals (exemple avec 4g en solution dans MeOH anhydre, catalyseur TsOH, un seul stéréoisomère de 8g est formé) :



Bibliographie et Notes :

- D. EL-ABED, A. JELLAL et M. SANTELLI, *Tetrahedron Lett.*, 25, 1463 (1984) et ref. citées.
 - P. BROWNBIDGE, *Synthesis*, 1983, 1.
 - Dans un ballon de 50 ml (N₂, agitation magnétique, bain réfrigérant), on met 10 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 2,85 g (15 mmol) de TiCl₄, on refroidit à -30 °C et additionne 10 mmol de 2 dilué dans 15 ml de CH₂Cl₂ anhydre. On refroidit à -70°C et additionne 12 mmol de 1 dilué dans 10 ml de CH₂Cl₂. On agite à -70°C pendant 0,5 h puis 24 h à -30°C. On hydrolyse rapidement sur de la glace et extrait à l'éther diéthylique. Les produits sont soit isolés et caractérisés avant l'hydrolyse ou la méthanolyse, soit hydrolysés directement en milieu acide (cas de a et i).
 - On ne peut pas utiliser des sels de fluor comme catalyseur (5), car ils provoquent une auto-condensation de 2 (6). Des essais avec KHF₂ (7) ou l'iodotriméthylsilane (8) comme catalyseur n'ont pas été concluants.
 - J. BOYER, R.J.P. CORRIU, R. PERZ et C. REYE, *Tetrahedron*, 39, 117 (1983).
 - A. JELLAL et M. SANTELLI, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2847 (1983).
 - O.W. WEBSTER, W.R. HERTLER, D.Y. SOGAH, W.B. FARNHAM et T.V. RAJANBABU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105, 5706 (1983).
 - G.A. KRAUS et P. GOTTSCHALK, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2727 (1983)
 - E. NAKAMURA, J. SHIMADA, Y. HORIGUCHI et I. KUWAJIMA, *ibid.*, 24, 3341 (1983)
 - E. NAKAMURA et I. KUWAJIMA, *ibid.*, 24, 3343 (1983).
- (Received in France 21 May 1984)