

## SYNTHESE D'ALLYLSTANNANES ET D'ALLYLSILANES EN SERIE TERPENIQUE

Marc ANDRIANOME et Bernard DELMOND\*

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Etain

Institut du Pin - Université de Bordeaux I

351, cours de la Libération - 3405 - TALENCE CEDEX (France)

**ABSTRACT** - Allylstannanes and allylsilanes of the terpenic series have been easily obtained from the corresponding hydrocarbons by metallation with *n*-butyllithium-tetramethylethylene diamine complex, followed by quenching with trimethylstannyl or trimethylsilyl chloride.

Les allyl-stannanes<sup>1</sup> et -silanes<sup>2</sup> sont de plus en plus utilisés comme intermédiaires en synthèse organique, en tant que précurseurs de fonctions variées ; ils peuvent réagir avec des espèces électrophiles pour conduire, en particulier, à la création de liaisons carbone-carbone<sup>3</sup>. Aussi, nous avons pensé employer ces intermédiaires réactionnels pour fonctionnaliser des dérivés terpéniques afin d'accéder à des nouveaux composés présentant un grand intérêt potentiel dans le domaine de la chimie fine.

Afin d'introduire le groupement organométallique  $(CH_3)_3M$  ( $M=Sn, Si$ ) en position allylique sur le substrat terpénique, nous avons dû tenir compte de la disponibilité de ce dernier. Aussi, parmi les méthodes de synthèse des allyl-stannanes et -silanes, nous avons choisi celle mettant en jeu les dérivés allyliques du lithium comme intermédiaires<sup>4</sup>. Ceux-ci ont été obtenus selon une réaction analogue à celle décrite en série méthylcyclobutane<sup>5</sup>, par métallation des hydrocarbures terpéniques au moyen du complexe *n*-butyllithium-tétraméthyléthylènediamine<sup>6</sup> ; l'anion est ensuite piégé, soit par le chlorure de triméthylstannane, soit par le chlorure de triméthylsilane selon le schéma suivant :

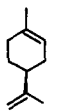
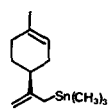
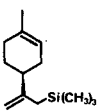
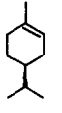
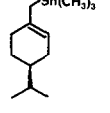
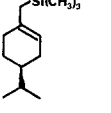

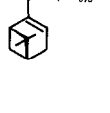
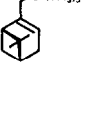

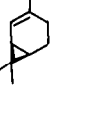
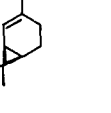
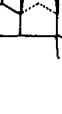

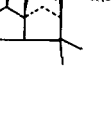

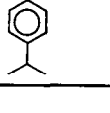
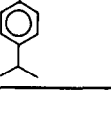


Nous avons pu obtenir ainsi, en deux étapes à partir des hydrocarbures terpéniques aisément accessibles, les allyl-stannanes et -silanes terpéniques correspondants (tableau 1). Divers hydrocarbures monoterpéniques (limonène, *p*-menthène,  $\alpha$ -pinène, carène-2) et sesquiterpénique ( $\alpha$ -cédrene) ont été utilisés. Nous montrons également sur un exemple (*p*-cymène) que cette réaction peut être employée pour la synthèse de dérivés organométalliques benzyliques.

Les conditions de la réaction de métallation de l'hydrocarbure terpénique sont très variées et dépendent essentiellement de la nature du substrat. Nous notons une bonne régiosélectivité lors de l'introduction du groupement organométallique : dans tous les cas envisagés, nous avons obtenu, avec des rendements moyens et un haut degré de pureté (> 95%), l'isomère thermodynamiquement le plus stable, celui où le métal est porté par le méthyle. La métallation des hydrocarbures terpéniques par le complexe *n*BuLi/TMEDA suivie du piégeage de l'anion par un halogénure organométallique constitue donc une voie d'accès rapide aux allyl-stannanes et -silanes terpéniques correspondants.

Tous les composés ont été caractérisés par IR, RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C et spectrométrie de masse et donnent des analyses satisfaisantes. A notre connaissance, seuls le triméthylsilyl-7 *p*-menthène-1<sup>7</sup> et le triméthylsilyl-10 pinène<sup>8</sup> ont été décrits à ce jour ; on note une bonne correspondance avec les valeurs données dans la littérature pour ces deux composés.

Les premiers résultats que nous avons enregistrés à partir de ces nouveaux précurseurs, tant dans le domaine de l'isomérisation des terpènes<sup>9</sup> que dans celui de la synthèse des cétones terpéniques, nous permettent d'affirmer qu'ils s'avèreront des outils de choix pour l'accès à de nouvelles molécules terpéniques à haute valeur ajoutée.

Terpènes	Métallation (conditions)	Allylstannanes			Allylsilanes				
		Rdt %	Eb °C (mm Hg)	RMN <sup>1</sup> H δ (ppm)	Rdt %	Eb °C (mm Hg)	RMN <sup>1</sup> H δ (ppm)		
	BuLi/TMEDA 4 h ; t. ordin.		56	72 (0,4)	0,00 (s, 9H) 1,61 (se, 3H) 4,55 et 4,62 (m, 2H) 5,40 (m, 1H)		58	65 (0,03)	0,04 (s, 9H) 1,65 (s, 3H) 4,55 et 4,62 (m, 2H) 5,40 (m, 1H)
	BuLi/TMEDA 8 h ; reflux		52	81 (0,4)	0,04 (s, 9H) 0,85 (d, 6H) 5,20 (m, 1H)		30	61 (0,35)	0,04 (s, 9H) 0,90 (d, 6H) 5,20 (m, 1H)
	BuLi/TMEDA 8 h ; reflux		59	60 (0,6)	0,13 (s, 9H) 0,91 (s, 3H) 1,33 (s, 3H) 5,06 (m, 1H)		54	93 (1)	0,04 (s, 9H) 0,90 (s, 3H) 1,30 (s, 3H) 5,10 (m, 1H)
	BuLi/TMEDA 48 h ; t. ordin.		47	67 (0,2)	0,06 (s, 9H) 0,85 (s, 3H) 1,05 (s, 3H) 5,35 (m, 1H)		43	73 (0,7)	0,02 (s, 9H) 0,88 (s, 3H) 1,06 (s, 3H) 5,33 (m, 1H)
	BuLi/TMEDA 8 h ; reflux		45	105 (0,03)	0,04 (s, 9H) 0,91 (d, 3H) 1,02 (s, 3H) 1,13 (s, 3H) 5,10 (m, 1H)		53	98 (0,02)	0,03 (s, 9H) 0,91 (d, 3H) 1,04 (s, 3H) 1,11 (s, 3H) 5,00 (m, 1H)
	BuLi/TMEDA 48 h ; t. ordin.		72	73 (0,2)	0,03 (s, 9H) 1,20 (d, 6H) 2,30 (s, 2H) 2,80 (m, 1H) 7,00 (m, 4H)		59	81 (0,4)	0,02 (s, 9H) 1,20 (d, 6H) 2,04 (s, 2H) 2,81 (m, 1H) 7,00 (m, 4H)

## REFERENCES

1. J.A. MANGRAVITE, *J.Organometal.Chem.Library* **7**, 45 (1979) ; M. PEREYRE et J.P. QUINTARD, *Pure Appl.Chem.* **53**, 2401 (1981) et références citées ; F.I. NEGISHI, *Organometallics in Organic Synthesis V.* 1 Wiley, New-York (1980).
2. T.H. CHAN et I. FLEMING, *Synthesis* **761** (1979) ; I. FLEMING, *Chem.Soc.Rev.* **10**, 83 (1981) ; E.W. COLVIN, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths (1981) ; H. SAKURAI, *Pure Appl.Chem.* **54**, 1 (1982) ; W.P. WEBER, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, New-York (1983).
3. P. MAGNUS, *Aldrichimica Acta* **13** (3) 43 (1980) et références citées ; J. DUNOGUES, *Chem.Tech.* **373** (1982) ; Z.N. PARNES et G.I. BOLESTOVA, *Synthesis* **991** (1984).
4. D. SEYFERTH, G.J. MURPHY et R.A. WOODRUFF, *J.Organometal.Chem.*, **141**, 71 (1977).
5. S.R. WILSON, L.R. PHILLIPS, K.J. NATALIE, *J.Amer.Chem.Soc.*, **101**, 3340 (1979).
6. R.J. CRAWFORD, W.F. ERMAN, C.D. BROADUS, *J.Amer.Chem.Soc.*, **94**, 4298 (1972).
7. R. CALAS et E. FRAINNET, *Bull.Soc.Chim.France*, **241** (1952).
8. G. DELERIS, J. KOWALSKI, J. DUNOGUES et R. CALAS, *Tetrahedron Letters* **4211** (1977) ; J.P. PILLOT, G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, *J.Org.Chem.*, **44** 3397 (1979) ; C.BIRAN, J.DUNOGUES, R.CALAS et J.GERVAL, *Synthesis*, **220** (1981).
9. M. ANDRIANOME et B. DELMOND, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1203** (1985).

(Received in France 3 May 1985)