

CYCLISATION RADICALEIRE DES ETHERS PROPARGYLIQUES DE (BROMOMETHYL) DIMETHYLSILYLE

Elisabeth MAGNOL et Max MALACRIA

Laboratoire de Chimie Organique 1 associé au CNRS.  
Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.  
Université de Lyon 1, 43, bd. du 11.11.1918 - 69622 VILLEURBANNE Cédex - FRANCE

Summary : The regiospecific radical cyclization of (bromomethyl) dimethylsilyl ether derivatives gives either allylic diols 3 or 2-((trimethylsilyl) methyl) allyl alcohols 4.

L'application en synthèse des processus de transfert monoélectronique a connu un grand développement ces dernières années (1).

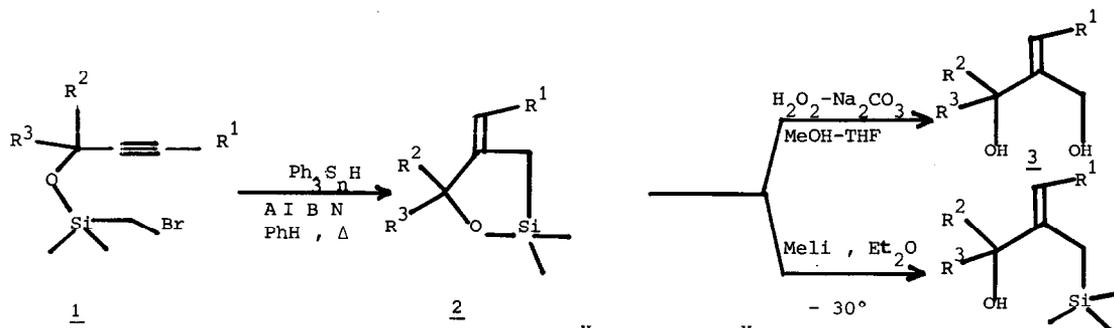
Récemment Stork (2) et Nishiyama (3) ont étudié la cyclisation radicalaire d'éthers allyliques de (bromométhyl) diméthylsilyle ; cette réaction permet d'accéder après oxydation in situ (4) à des diols-1,3.

Nous nous proposons dans cette lettre de décrire les intéressantes transformations synthétiques obtenues en appliquant cette réaction aux éthers propargyliques de (bromométhyl) diméthylsilyle 1 (5). Les conditions des auteurs japonais n'ont conduit qu'à des résultats décevants ; l'emploi de l'hydrure de triphénylétain nous a permis de résoudre ces problèmes : lorsque les composés 1 sont traités par 1,1 équ. de cet hydrure en présence de 0,02 équ. d'AIBN on observe une cyclisation régiospécifique selon un mode 5 exodig du radical intermédiaire pour conduire à une nouvelle classe d'hétérocycle 2 (6). Bien que très sensibles aux traces d'humidité (7) ceux-ci peuvent être isolés par distillation ; leur purification n'est cependant pas nécessaire et ils peuvent être utilisés bruts, pour des réactions ultérieures, sans qu'une perte sensible en rendement soit observée.

Leur oxydation par l'eau oxygénée en présence de carbonate de sodium (4a) permet d'obtenir avec de bons rendements les diols allyliques 3 (6), pouvant ainsi constituer une méthode générale de synthèse des alkylidène-2 propane diol-1,3 dissymétriquement substitués difficilement accessibles par d'autres voies (8). Cette transformation présente un intérêt synthétique certain, ce motif étant présent dans différents produits naturels (9).

Ces mêmes hétérocycles 2 traités par 1,1 équ. de Meli à -30°C permettent d'accéder exclusivement aux composés 4 (6) très utiles en synthèse (10), par exemple comme précurseur de "triméthylène méthane" diversément substitués (11).

Il est à noter que cette réaction de cyclisation radicalaire s'avère hautement stéréosélective dans le cas de 1d ; la détermination de la configuration de la double liaison a été réalisée sur 3d : une étude en résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 (12a) ainsi qu'une expérience d'effet Overhauser nucléaire par différence (12b) nous permettent d'attribuer sans ambiguïté la configuration E pour la double liaison de l'isomère formé.



a  $R^1 = H$  ;  $R^2 = nC_5H_{11}$  ;  $R^3 = H$

3 \*  
77 %

4 \*  
65 %

b  $R^1 = nC_8H_{17}$  ;  $R^2 = R^3 = H$

62 %

57 \*\* %

c  $R^1 = H$  ;  $R^2 = R^3 = CH_3$

69 %

61 %

d  $R^1 = R^2 = nC_4H_9$  ;  $R^3 = H$

65 %

63 %

\* Rendements en produits isolés par chromatographie éclair sur colonne de silice ; ils n'ont pas été optimisés.

\*\* Stéréochimie non déterminée.

#### Références :

- (a) G. STORK dans "Selectivity-A goal for synthetic efficiency"; W. BARTMANN, B.M. TROST Ed., Verlag chemie 1984, p.281-299. (b) D.J. HART, Science, 233, 883 (1984). (c) B. GIESE Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 22, 753 (1983).
- G. STORK, M. KAHN, J.Amer. Chem.Soc., 107, 500 (1985).
- N. HISHIYAMA, T. KITAJAMA, M. MATSUMOTO et K. ITOH, J.Org.,Chem., 49, 2298 (1985).
- (a) K. TAMAO, N. ISHIDA, T. TANAKA et M. KUMADA, Organometallics, 2, 1694 (1983). (b) K.TA-MAO, N. ISHIDA et M. KUMADA, J.Org.Chem., 48, 2120 (1983).
- Les éthers 2 sont obtenus avec de très bons rendements (>90%) à partir des alcools propar-gyliques correspondants et du (bromométhyl)diméthylchlorosilane dans le chlorure de méthyl-lène en présence de base.
- Tous les composés isolés ont des caractéristiques spectrales satisfaisantes. A titre d'exem-ple nous décrivons :  
2a  $Eb_5=50^\circ C$ ;  $^1H$  RMN  $\delta(CDCl_3)$ ppm : 4,92 se (1H) ; 4,88 se (1H) ; 4,46 t pert.J=6,5Hz (1H) ; 1,65-1,44 m (4H) ; 1,32-1,22 m (6H) ; 0,87 t J=7Hz (3H) ; 0,15 s (6H).  
3a  $^1H$  RMN  $\delta(CDCl_3)$ ppm : 5,13 se (1H) ; 5,10 se (1H) ; 4,34-4,14 AB (2H) ; 4,23 t J=7Hz (1H) ; 1,69-1,56 m (2H) ; 1,43-1,19 m (6H) ; 0,89 t J=7Hz (3H).  
 $^{13}C$  RMN  $\delta(CDCl_3)$ ppm : 121; 112; 74.8; 64.2; 35.9; 31.8; 25.5; 22.7; 14.03.  
4a  $^1H$  RMN  $\delta(CDCl_3)$ ppm : 4,83 se (1H) ; 4,60 se (1H) ; 3,86 dd J=7,3 et 4,9Hz (1H) ; 1,56-1,32 AB (2H) ; 1,52-1,38 m (2H) ; 1,30-1,18 m (6H) ; 0,84 t J=7Hz (3H) ; -0,04 se (9H).
- Les éthers silylés 2 s'hydrolysent facilement pour conduire aux siloxanes correspondants.
- M.P. CROZET, G. ARCHAIMBAULT, P. VANELLE et R. NOUGIER, Tetrahedron Letters, 26, 5133 (1985).
- Voir par exemple : D.M.X DONNELLY, P.J. COVENEY et J. POLONSKY, Tetrahedron Letters, 26, 5343 (1985).
- H.M.R. HOFFMANN et J. RABE, J.Org.Chem., 50, 3849 (1985).
- B.M. TROST et T.N NANNINGA, J.Amer.Chem.Soc., 107, 721 (1985).
- (a) Les auteurs remercient M.H. WATTON du Service central d'analyse CNRS de Solaise pour l'enregistrement des spectres de résonance magnétique nucléaire.  
3d  $^1H$  RMN  $\delta(CDCl_3)$ ppm : 5,44 t J=7,5Hz (1H) ; 4,27-4,17 AB (2H) ; 4,07 t J=7Hz (1H) ; 2,19-1,91 m (4H) ; 1,41-1,08 m (8H) ; 0,84 t J=7Hz (6H).  
 $^{13}C$  RMN  $\delta(CDCl_3)$ ppm : 137.9; 130.4; 76.9; 57.4; 34.4; 30.8; 27.2; 26.0; 21.5; 21.2; 13.0; 12.8.  
(b) Nous remercions le Dr.F.GOBERT de la Société Rhône-Poulenc (Centre de Recherches des Carrières) pour la réalisation de l'expérience d'effet Overhauser nucléaire par différence.

(Received in France 19 March 1986)