

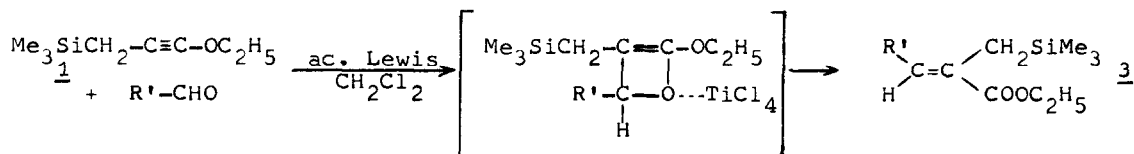
REACTION DE CYCLOADDITION ENTRE L'ETHOXY-1 TRIMETHYLSILYL-3 PROPYNE-1 ET
 LES ACETALS : SYNTHÈSE DE CARBETHOXY-2 TRIMETHYLSILANES ALLYLIQUES, DIENIQUES
 OU ENYNIQUES DIVERSEMENT SUBSTITUÉS

J. PORNET, A. RAYADH et L. MIGINIAC*

Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS, France.

Summary : In the presence of titanium tetrachloride, 1-ethoxy-3-trimethylsilyl-1-propyne easily reacts with many saturated, unsaturated or functional acetals to lead to 2-carbethoxy allylic, dienic or enynic trimethylsilanes, in a regioselective and often stereoselective way.

Nous avons récemment signalé (1) que l'éthoxy-1 triméthylsilyl-3 propyne-1 (2) : $C_2H_5O-C\equiv C-CH_2SiMe_3$ 1, réactif accessible à partir de l'éthoxyacétylène (3,4) selon la méthode de Peterson (5-7), donnait en présence d'un acide de Lewis une réaction de cycloaddition [2 + 2] avec les aldéhydes aliphatiques, pour conduire de manière régio- et stéréosélective à des silanes allyliques 3 porteurs d'une fonction ester en position 2 :

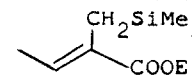
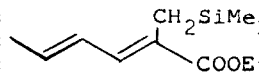
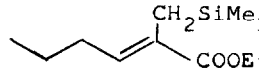
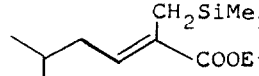
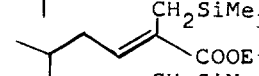
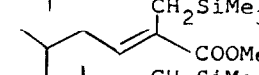
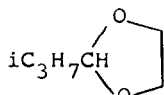
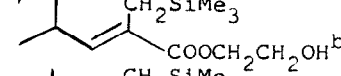
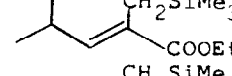
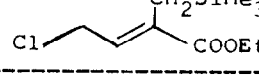
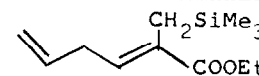
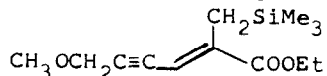
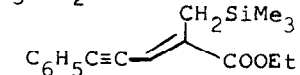
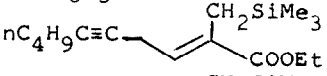
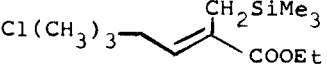
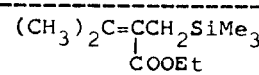
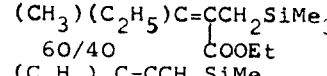
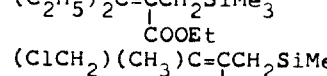
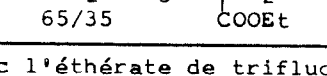


Une cétone aliphatique donne aussi cette réaction (Rdt = 40-50%) et lorsqu'elle est dissymétrique, il se forme un mélange de stéréoisomères (1).

Nous montrons que le remplacement dans cette réaction de l'aldéhyde ou de la cétone par l'acétal correspondant 2 conduit au même silane 3, mais généralement avec un meilleur rendement et un meilleur degré de pureté (tableaux 1 et 2) : il s'agit en fait d'une méthode de synthèse plus efficace et plus générale que la précédente, puisqu'elle permet d'atteindre facilement des silanes allyliques très variés, en particulier ceux qui correspondent à des dérivés carbonylés d'accès difficile ou de faible réactivité. Signalons en outre que l'emploi d'acétals dans les réactions de cycloaddition avec les éthers-oxydes acétyléniques ne semble pas avoir été envisagé (8-10).

La réaction est réalisée au sein du dichlorométhane, dans des conditions réactionnelles simples (11), en présence de $TiCl_4$ comme catalyseur, ce dernier paraissant dans le cas présent (voir tableau 1), mieux convenir que l'éthérate de trifluorure de bore, catalyseur le plus couramment utilisé dans les réactions de cycloaddition avec les éthers-oxydes acétyléniques (8-10).

Tableau 1 : Action sur 1 des acétals aliphatiques 2, en présence de $TiCl_4$

| $(R')(R'')C(OR)_2$ <u>2</u> | Rdt% | Silane <u>3</u> | Rdt% avec $R'-CO-R''$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <u>2a</u> $CH_3CH(OEt)_2$ | 81 |  | 70 |
| <u>2b</u> $CH_3CH=CHCH(OEt)_2$ | 84 |  | 80 |
| <u>2c</u> $nC_3H_7CH(OEt)_2$ | 78 |  | --- |
| <u>2d</u> $iC_3H_7CH_2CH(OEt)_2$ | 75(65) ^a |  | 68 |
| <u>2e</u> $iC_3H_7CH_2CH(OMe)_2$ | { 36(19) ^a |  | { 68 |
| | { 27(34) ^a |  | { --- |
| <u>2f</u>  | { 55 |  | { --- |
| | { 0 |  | { 67(60) ^a |
| <u>2g</u> $ClCH_2CH(OEt)_2$ | 33(0) ^a |  | --- |
| <u>2h</u> $CH_2=CHCH_2CH(OEt)_2$ | 48 |  | --- |
| <u>2i</u> $CH_3OCH_2C\equiv CCH(OEt)_2$ | 39 |  | --- |
| <u>2j</u> $C_6H_5C\equiv CCH(OEt)_2$ | 48 |  | --- |
| <u>2k</u> $nC_4H_9C\equiv CCH_2CH(OEt)_2$ | 50 |  | --- |
| <u>2l</u> $Cl(CH_2)_4CH(OEt)_2$ | 70 |  | --- |
| <u>2m</u> $(CH_3)_2C(OEt)_2$ | 92 |  | 50 |
| <u>2n</u> $(CH_3)(C_2H_5)C(OEt)_2$ | 82 |  | 40 |
| <u>2o</u> $(C_2H_5)_2C(OEt)_2$ | 67 |  | 41 |
| <u>2p</u> $(ClCH_2)(CH_3)C(OEt)_2$ | 70 |  | 43 ^d |

- (a) entre parenthèses, rendements avec l'éthérate de trifluorure de bore.
 (b) produit obtenu sous forme du dérivé chloré correspondant, voir (12).
 (c) produit obtenu sous forme du chlorure d'acide correspondant, voir (12).
 (d) formation du diène conjugué résultant de la cycloaddition suivie de l'élimination de chlorure de triméthylsilyle.

Tableau 2 : Action sur 1 des acétals aromatiques 2, en présence de $TiCl_4$

| | $(R')(R'')C(OR)_2$ <u>2</u> | Rdt% | Silane <u>3</u> | Rdt% avec $R'-CO-R''$ |
|-----------|-----------------------------|------|-----------------|-----------------------|
| <u>2g</u> | | 67 | | 35 ^e |
| <u>2r</u> | | 60 | | -- |
| <u>2s</u> | | 20 | | -- |
| <u>2t</u> | | 44 | | f |
| <u>2u</u> | | 56 | | -- |
| <u>2v</u> | | <5 | | -- |

(e) en mélange 70/15/15 avec deux autres produits.

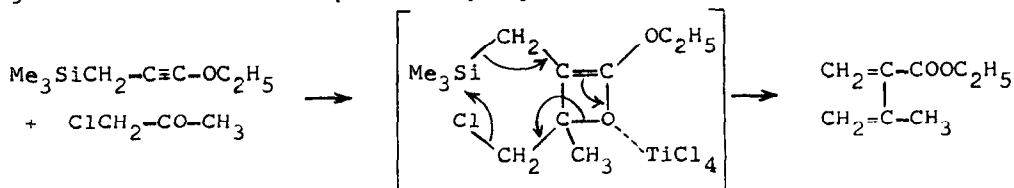
(f) mélange de plusieurs produits, en faible quantité.

L'ensemble de nos résultats conduit aux remarques suivantes :

1) Avec les acétals 2a-g, la réaction a lieu de manière régio- et stéréosélective, avec un rendement légèrement supérieur à celui obtenu dans le cas des aldéhydes. Lorsque le groupe R de l'acétal est autre qu'un groupe éthyle (cas de 2e), il se forme un mélange de deux esters; de même, la réaction entre l'éther $nC_4H_9O-C\equiv C-CH_2SiMe_3$ (13) et l'acétal 2c nous a fourni un mélange d'ester n-butylique (Rdt = 23%) et d'ester éthylique (Rdt = 47%).

2) La réaction avec les acétals 2h-l (14) correspondant à des aldéhydes insaturés ou fonctionnels difficilement accessibles à l'état pur, fournit les silanes 3 avec un rendement satisfaisant et un très bon degré de pureté.

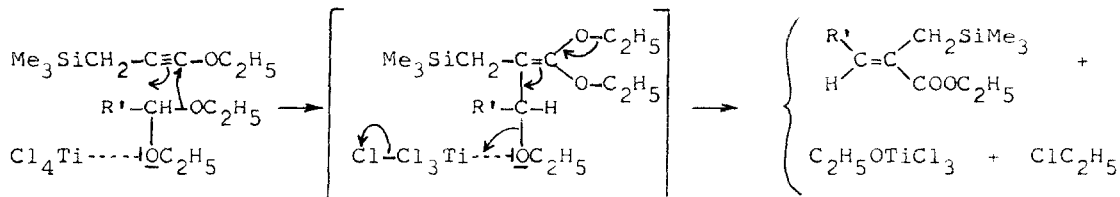
3) Dans le cas des acétals 2m-o, les rendements en silanes 3 sont nettement plus élevés qu'avec les cétones correspondantes, avec formation, ici aussi, des deux stéréoisomères lorsque R' et R'' sont différents. De plus, alors que l'acétal 2p conduit au produit attendu, la chloroacétone fournit un diène conjugué dont la formation peut s'expliquer ainsi :



4) Avec les acétals aromatiques 2q-u, la réaction donne des résultats généralement satisfaisants quant au rendement et à la pureté du silane formé, alors qu'avec l'aldéhyde ou la cétone, le produit 3 n'apparaît qu'avec un rendement faible et est accompagné de plusieurs autres dérivés; cependant, aucun résultat net n'a pu être obtenu avec l'acétal 2v.

5) Les acétals fonctionnalisés par un halogène (par exemple 2i ou 2u) ou par un méthoxy (2i) montrent une réactivité comparable à celle observée avec les acétals non fonctionnalisés de même type structural; par contre, la présence d'un autre groupe carbonyle paraît contre-indiquée, puisqu'aucun produit défini n'a pu être isolé lors de l'action mole à mole de 1, aussi bien sur $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2$ que sur l'acétylacétone elle-même.

La réaction procède vraisemblablement de la manière suivante :



Un tel mécanisme permet de justifier la formation d'un mélange de deux esters méthylique et éthylique lors de la réaction avec 2e; en effet, il doit se former dans ce cas un intermédiaire du type ci-dessus, mais dissymétrique, qui peut évoluer, soit à partir du groupe éthoxy, soit à partir du groupe méthoxy.

Tous les produits nouveaux ont des spectres IR, ^1H RMN et de masse en accord avec la structure proposée et des analyses centésimales correctes.

Bibliographie

- (1) J. Pornet, B. Khouz et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 26(1985)1861.
- (2) Eb. $58^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4362$. IR(cm^{-1}): 2265 F ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1245 F (SiMe_3); 1230 F (C-O-C). RMN $_{\text{D}}$ (CCl_4 , δ ppm): 0,07 (s, 9H, SiMe_3); 1,25 (s, 2H, CH_2); 1,30 (t, 3H, CH_3); 3,90 (q, 2H, OCH_2).
- (3) E.R.H. Jones, G. Eglinton et M.C. Whiting, *Organic Syntheses*, 34(1954)46.
- (4) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, 119.
- (5) A.D. Despo, S.K. Chiu et P.E. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102(1980)5120.
- (6) T. Flood et P.E. Peterson, *J. Org. Chem.*, 45(1980)5006.
- (7) S.K. Chiu et P.E. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, 21(1980)4047.
- (8) H. Vieregge, H.M. Schmidt, J. Renema, H.J.T. Bos et J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85(1966)929 et références incluses.
- (9) Zh.A. Krasnaya et V.F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Otd. Khim. Nauk* (1962)1057; *Chem. Abstr.*, 57(1962)16383.
- (10) H.G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, M. Dekker, New York, 1969, 783.
- (11) Mmoles silane/mmoles TiCl_4 /mmoles réactif : 4/3/4 en général; on opère de la manière suivante : réaction à -60°C au sein du dichlorométhane, 5 min. à -60°C , 15 min. de -60 à 0°C , puis 20 à 30 min. à 0°C et traitements usuels. Lorsque l'éthoxy-1 triméthylsilyl-3 propyne-1 n'a pas entièrement réagi, il est récupéré sous forme de son produit d'hydratation, le triméthylsilyl-2 propionate d'éthyle.
N.B.: Dans le cas de l'acétal aromatique 2v, le maintien du milieu réactionnel à 0°C ou à 20°C pendant 2h n'a pas apporté d'amélioration.
- (12) T. Saito, A. Itoh, K. Oshima et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1979)3519.
- (13) Eb. $103^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4395$. IR(cm^{-1}): 2260F($\text{C}\equiv\text{C}$); 1245F (SiMe_3); 1225 m (C-O-C). RMN $_{\text{D}}$ (CCl_4 , δ ppm): 0,05(s, 9H, SiMe_3); 0,90(t, 3H, CH_3); 1,20(s, 2H, CH_2Si); 1,25-1,85(m, 4H, CH_2CH_2); 3,80 (t, J 6,0 Hz, 2H, OCH_2).
- (14) Voir F. Barbot et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1983) II-41.

(Received in France 3 June 1986)