

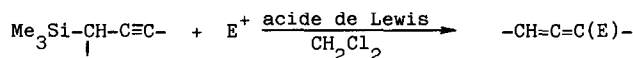
SYNTHESE DE VINYLIDENE-3 PYRROLIDINES, PIPERIDINES ET PERHYDROAZEPINES A PARTIR D' ω -MONOALKYL-AMINOPROPARGYLTRIMETHYLSILANES PAR PROCESSUS D'AMINOMETHYLATION-DESILYLATION INTRAMOLECULAIRE

D. DAMOUR, J. PORNET et L. MIGINIAC*

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

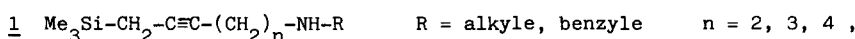
Summary : In acidic medium, the ω -monoalkylaminopropargyltrimethylsilanes regiospecifically reacted with formaldehyde, affording 3-vinylidene nitrogen-containing heterocycles, such as 3-vinylidene pyrrolidines, piperidines and perhydroazepines.

Les propargyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur, et sont, de ce fait, des intermédiaires de synthèse très utiles pour atteindre la structure allénique (1-4):

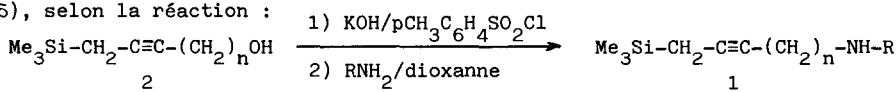


Cette réaction d'allénylation a pu être étendue à des ω -triméthylsilyloxypropargyltriméthylsilanes et est suivie, dans le cas de certains réactifs électrophiles, d'une cyclisation in-situ (5,6), conduisant ainsi à des hétérocycles porteurs d'un groupe vinylidène.

Dans ce travail, nous décrivons la préparation d' ω -monoalkylaminopropargylsilanes 1 :



et montrons que dans certaines conditions ils réagissent facilement avec le formaldéhyde pour conduire de manière régiospécifique à des vinylidène-3 pyrrolidines, pipéridines et perhydroazépines. Les silanes 1 sont aisément préparés à partir des ω -hydroxypropargyltriméthylsilanes 2 (5), selon la réaction :



Nous avons ainsi préparé :

1a, n = 2, R = iC₃H₇, Rdt = 61%; 1b, n = 2, R = nC₃H₇, Rdt = 55%;

1c, n = 3, R = C₂H₅, Rdt = 63%; 1d, n = 3, R = iC₃H₇, Rdt = 58%;

1e, n = 3, R = CH₂C₆H₅, Rdt = 55%; 1f, n = 4, R = iC₃H₇, Rdt = 62%.

Des essais préliminaires de réactivité nous ont montré que la réaction au sein du dichlorométhane entre 1b et l'isobutyraldéhyde, en présence de TiCl₄, ne conduisait pas à un résultat satisfaisant. Nous avons alors envisagé d'utiliser des conditions expérimentales type réaction de Mannich, analogues à celles récemment utilisées pour l'action d'allylsilanes sur des ions iminium générés in-situ (8); en opérant de cette manière (9), nous avons obtenu, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un sel d'iminium, la formation d'amines cycliques :

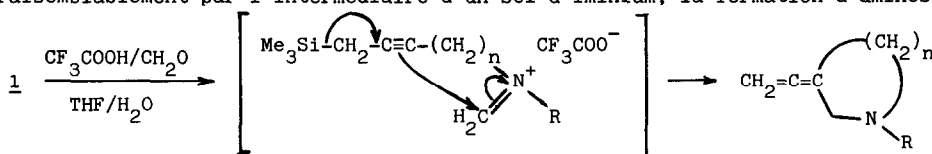
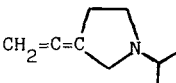
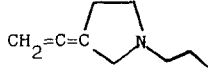
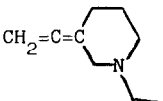
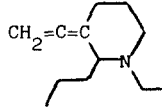
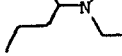
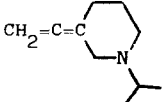

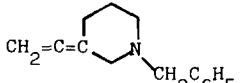
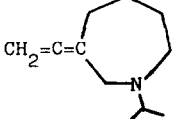
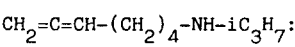


Tableau 1 : Synthèse de vinylidène-3 pyrrolidines, pipéridines et perhydroazépines

Silane	R'-CHO	Proportions et Conditions (*)	Produits obtenus	Rdt%
1a	CH ₂ O	4/4/5//3/9 (a)		92
1b	CH ₂ O	4/4/5//3/9 (a)		83
1c	CH ₂ O	4/4/5//3/9 (a)		93
1c	nC ₃ H ₇ -CHO	3/3/6//2/8 (c)		28
	"	3/3/6//8/2 (d)		16
1d	CH ₂ O	4/4/5//3/9 (b)		63
	"	4/4/5//3/9 (a)		95
1e	CH ₂ O	4/4/5//3/9 (b)		64
1f	CH ₂ O	4/4/10//3/9 (c)		47
				36

* mmol silane/ mmol CF₃COOH/ mmol R'-CHO// ml THF/ ml H₂O.

(a) 24h à 35°C; (b) 72h à 20°C; (c) 144h à 55°C; (d) 72h à 55°C.

Les résultats obtenus (tableau 1) montrent que la réaction entre le formaldéhyde et les silanes 1 a lieu facilement lorsque n = 2 ou 3, pour R = alkyle (linéaire ou ramifié) ou benzyle; elle est un peu moins facile lorsque n = 4. La réaction peut également avoir lieu avec un aldéhyde tel que le n-butanal, mais le rendement est moyen. Enfin, il est à remarquer que malgré l'acidité du milieu et le long temps de contact des réactifs, la réaction concurrente de protodésilylation ne se manifeste que dans un seul cas (n = 4).

Ces premiers résultats, qui viennent compléter ceux observés lors de réactions intramoléculaires entre des silanes allyliques ou propargyliques et des ions N-acyliminium (10), ouvrent la voie à la synthèse de nouvelles amines cycliques et structures dérivées.

Bibliographie

- (1) G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS, *J. Organomet. Chem.*, 1975, 93, 43 et références incluses.
- (2) J.P. PILLOT, B. BENNETAU, J. DUNOGUES et R. CALAS, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 3401 et références incluses.
- (3) J. PORNET, L. MIGINIAC, K. JAWORSKI et B. RANDRIANOELINA, *Organometallics*, 1985, 4, 333.
- (4) J. PORNET, D. DAMOUR et L. MIGINIAC, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 319, 333.
- (5) J. PORNET, D. DAMOUR et L. MIGINIAC, *Tetrahedron*, 1986, 42, 2017.
- (6) J. PORNET, D. DAMOUR, B. RANDRIANOELINA et L. MIGINIAC, *Tetrahedron*, 1986, 42, 2501.
- (7) L. BRANDSMA, *Preparative acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p.159-162.
- (8) P.A. GRIECO et W.F. FOBARE, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5067.
- (9) Mode opératoire général : au sel formé à -10°C entre l'aminosilane (4 mmol) et l'acide trifluoroacétique (4 mmol), on ajoute 3ml de THF et 9ml d'eau; après retour à 20°C, on ajoute l'aldéhyde (5 mmol), puis voir les conditions dans le tableau 1; isolement du produit par HCl (1M), puis solution de NaOH. Tous les produits nouveaux ont des spectres IR, de RMN et de masse en accord avec la structure proposée et des analyses centésimales correctes.
- (10) W.N. SPECKAMP et H. HIEMSTRA, *Tetrahedron*, 1985, 41, 4367 et références incluses.

(Received in France 19 July 1987)