

REACTIONS D'ALDOLISATION CROISEE EN SERIE FURANIQUE PAR L'INTERMEDIAIRE D'ENOLS SILICIÉS

C. Le Roux, M. Maraval^o, M.E. Borredon^o, H. Gaspard-Iloughmane et J. Dubac*

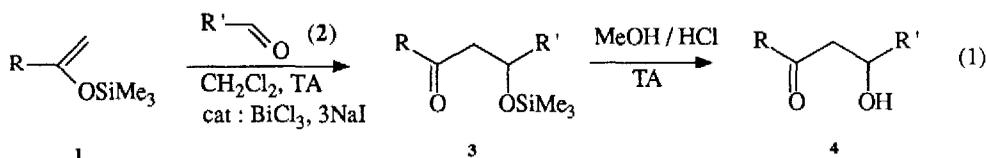
Laboratoire des Organométalliques, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex

^oLaboratoire de Chimie des Agroressources, E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex

Abstract: The catalytic cross aldol reaction between a silyl enol ether and an aldehyde has been applied to the furane series giving the ketols $RCOCH_2CH(OH)R'$ (R or $R' = 2$ -furyl). Good results (with no resinification or crotonisation) have been obtained using bismuth trichloride in presence of sodium iodide as catalytic system, which allows to isolate the intermediaire silylated derivatives.

Dans le cas de la condensation aldolique croisée, les travaux relatifs à l'utilisation d'énoxysilanes comme précurseurs de la forme énolique sont nombreux ¹. Toutefois, la synthèse de cétoles furaniques par cette voie ² n'a, à notre connaissance, pas fait l'objet d'étude systématique. Il a été décrit la condensation aldolique de l'énoxysilane **1a** avec le mésoxalate d'éthyle ³, et celle du furfural avec deux énoxysilanes ⁴. Lorsque celle-ci est catalysée par le fluorure de césium, elle conduit à la crotonisation **4a**.

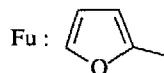
Nous avons entrepris d'aborder la synthèse de β-cétoles furaniques par l'intermédiaire d'énoxysilanes (eq. 1). Les catalyseurs de ce type de réaction sont des *acides de Lewis* ¹, connus pour provoquer la polymérisation de nombreux dérivés furaniques, en particulier du furfural ⁵. Le but de ce travail sera atteint si l'on peut réaliser l'aldolisation non seulement sans crotonisation, mais également sans résinification.



1, 2 : R ou R' = Fu (**a**), Me (**b**), iPr (**c**), iBu (**d**), Ph (**e**)

3, 4 : R = Fu, R' = Me (**a**), iPr (**b**), iBu (**c**), Ph (**d**)

R' = Fu, R = Me (**e**), iPr (**f**), iBu (**g**), Ph (**h**)



Dans une étude préliminaire ², au cours de laquelle plusieurs catalyseurs de la réaction 1 ont été utilisés, le chlorure de titane ⁶ et le système $SnCl_2, Me_3SiCl$ ⁷, efficaces tous deux à $-78^\circ C$, n'ont pas donné les résultats attendus. Avec $TiCl_4$, qui interdit l'utilisation du furfural, nous avons réalisé la condensation de l'énoxysilane **1a** avec les aldéhydes **2c-e** (rdt. 60 %), mais la crotonisation partielle n'a pu être évitée (10-20 %). Le système $SnCl_2, Me_3SiCl$ a conduit aux cétoles **4d** et **4h** (rdt. 70 et 40 %), mais il s'est montré inefficace pour les réactions mettant en jeu un énoxysilane ou un aldéhyde aliphatique.

A la suite des travaux récents de Wada et al.⁸, le chlorure de bismuth, bien qu'acide de Lewis faible, apparaît comme un catalyseur potentiel pour la réaction envisagée. Nous avons obtenu d'excellents résultats en utilisant BiCl_3 en présence d'iodure de sodium. Par rapport à BiCl_3 seul, ce nouveau système catalytique augmente notablement la vitesse de la réaction, ce qui évite toute résinification.

Cette méthode⁹ permet, après élimination du catalyseur par filtration sur silice, d'isoler, et éventuellement de conserver, les alcoxysilanes intermédiaires **3**. Il devient alors possible d'engendrer les cétoles par hydrolyse en l'absence du catalyseur d'aldolisation. On évite ainsi la crotonisation due à l'acide protonique libéré par hydrolyse du catalyseur halogéné.

Du point de vue mécanistique, la catalyse par BiCl_3 semble correspondre à une complexation sur l'aldéhyde^{8b}; l'explication de l'activation par NaI fait encore l'objet de recherches, au niveau de systèmes mixtes impliquant les halogénures de la famille 15, qui sont en cours dans nos laboratoires.

Références et Notes

- (a) Mukaiyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 817-826; (b) Rasmussen, J.K., *Synthesis*, **1977**, 91-110; (c) Brownbridge, P., *ibid.* **1983**, 1-28 et 85-104.
- Maraval, M., *Thèse de Doctorat*, Institut Polytechnique, Toulouse, **1989**, n° 299.
- Sasaki, T.; Ishibashi, Y.; Ohno, M., *J. Chem. Res. (S)* **1984**, 218-219.
- (a) Boyer, J.; Corriu, R.J.P.; Perz, R.; Reye, C., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 157-166; (b) Urabe, H.; Kuwajima, I., *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5001-5004.
- (a) Gandini, A., *Adv. Polym. Sci.* **1977**, *25*, 47-96; (b) Gandini, A., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, J., New York **1986**, *7*, 454-473 et références citées.
- Mukaiyama, T.; Banno, K.; Narasaka, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503-7509.
- Iwasawa, N.; Mukaiyama, T., *Chem. Lett.* **1987**, 463-466.
- (a) Ohki, H.; Wada, M.; Akiba, K., *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4719-4722; (b) Wada, M.; Takeichi, E.; Matsumoto, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 990-994.
- La réaction est effectuée dans CH_2Cl_2 anhydre à température ambiante en présence de BiCl_3 , 3 NaI (5 % mol.). Les énoxysilanes sont préparés selon Dunoguès et al.¹⁰, **2c** et **2d** avec une pureté isomérique de 80 et 95 %. Le temps de réaction est de 30 mn pour **4a-c, f, g**, de 15 mn pour **4d** et **4h** et de 10 h pour **4e**. L'alcoxysilane formé $\text{RCOCH}_2\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{R}'$ est isolé par distillation sous pression réduite d'azote. (Rdt 52 à 62 % (**3b, c, e, f**), 81 à 90 % (**3a, d, g**)). L'hydrolyse de celui-ci, quantitative, est effectuée par une solution MeOH / HCl 1N (10 : 1), à température ambiante pendant 5 h. Les résultats d'analyse centésimale et les spectres de RMN (¹H) pour les dérivés **3** et **4** sont en parfait accord avec les formules proposées. Le groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})$ conduit à un système ABX caractéristique. Il présente pour la partie AB (CH_2) deux signaux distincts à champ fort (2.58 à 3.60 ppm), et un signal à champ faible (3.90 à 5.39 ppm) pour la partie X(CHO). La partie AB est mieux résolue pour les dérivés silylés ($\Delta\delta$ AB = 0.34 à 0.54 ppm) que pour les cétoles (0 à 0.18 ppm), ce qui facilite le suivi de la réaction 1 par RMN au niveau du système ABX des dérivés **3**. Les cétoles **4e** et **4h** ont été antérieurement décrits¹⁰.
- Cazeau, P.; Duboudin, F.; Moulines, F.; Babot, O.; Dunoguès, J., *Tetrahedron* **1987**, *13*, 2075-2088.
- (a) Noltes, J.G.; Verbeek, F.; Cremers, H.M.J.C., *Organometal. Chem. Syn.* **1970-71**, *1*, 57-68; (b) Fulkuzawa, S.; Tsuruta, T.; Fujinami, T.; Sakai, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1987**, 1473-1477.

(Received in France 11 October 1991)