

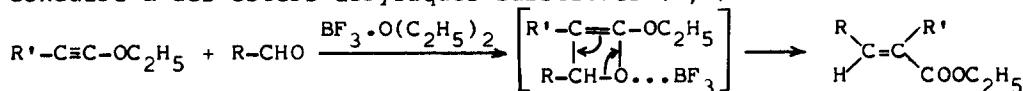
ETHOXY-1 TRIMETHYLSILYL-3 PROPYNE-1 : SYNTTHON POUR LA PREPARATION DE SILANES α -FONCTIONNELS ALLYLIQUES, DIENIQUES OU TRIENIQUES CONJUGUES.

J. PONNET, B. KHOUZ et L. MIGINIAC

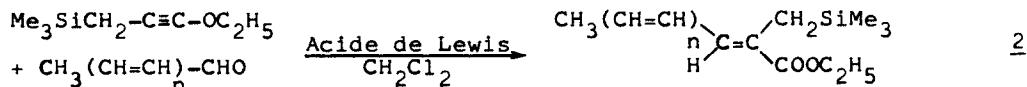
Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 POITIERS, France.

Summary : 1-ethoxy-3-trimethylsilyl-1-propyne easily reacts with saturated and ethylenic carbonyl derivatives to lead to new α -functional allylic, conjugated dienic or trienic silanes, in a regioselective and stereoselective way.

En présence d'un acide de Lewis, les éthers-oxydes acétyléniques donnent aisément une réaction de cycloaddition [2 + 2] avec les aldéhydes, pour conduire à des esters acryliques substitués (1,2) :



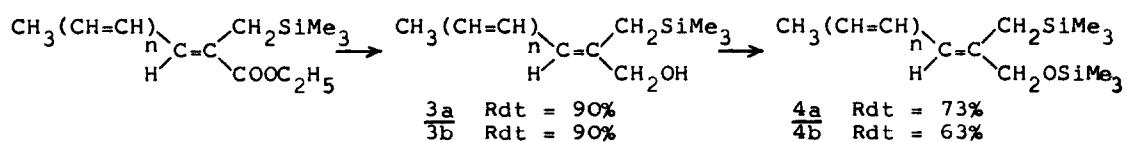
Nous avons constaté que cette réaction pouvait être étendue à l'ethoxy-1 triméthylsilyl-3 propyne-1 (3) : $C_2H_5O-C\equiv C-CH_2SiMe_3$ 1 accessible à partir de l'ethoxyacétylène (4,5) selon la méthode de PETERSON (6-8) et à des aldéhydes saturés ou éthyléniques conjugués (tableau 1) :



La méthode présentée ici est plus simple et plus générale que celle qui conduit au seul carbéthoxy-2 allyltriméthylsilane signalé jusqu'ici (9). Nous l'avons ensuite appliquée avec succès à un acétal, à deux cétones saturées et à un chlorure d'acide (tableau 1); de même, l'isobutylidène malonate diéthylique réagit aisément, conduisant uniquement au silane 2d (Rdt = 72%).

Une étude par RMN des silanes obtenus à partir des aldéhydes montre qu'ils correspondent à un seul isomère au niveau de la double liaison créée, ce qui est généralement le cas lors de la cycloaddition entre ces dérivés carbonylés et les éthers acétyléniques (1) ou les ynamines (10,11). La stéréochimie (Hydrogène vinylique en cis du groupe ester) a été prouvée par étude, sur le silane à fonction alcool 3a, de l'influence de $Eu(fod)_3$ sur les déplacements chimiques des protons du groupe CH_3 et du proton vinylique (12). Par contre, la formation de deux isomères est observée avec la méthyléthylcétonate.

Les dérivés 2 peuvent être facilement transformés en silanes 3 (action de $LiAlH_4$ /éther), puis en silanes 4 (action de $ClSiMe_3/(C_2H_5)_3N$) :



Ces allylsilanes fonctionnalisés pourront avoir de nombreuses applications en synthèse et nous nous proposons d'étudier leur réactivité en la comparant à celle des silanes allyliques (13) et pentadiényliques plus simples (14-17).

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

Tableau 1 : Action de 1 sur les dérivés carbonylés, en présence de $TiCl_4$

Réactif	Conditions *	Produit	Rdt %
CH_3-CHO	5mn à $-60^{\circ}C$, 5mn de -60 à $0^{\circ}C$, 15mn à $0^{\circ}C$.		<u>2a</u> : 70
	"		<u>2b</u> : 80
	"		<u>2c</u> : 88
$(CH_3)_2CH-CHO$	"		<u>2d</u> : 67
$(CH_3)_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$	"		<u>2e</u> : 75
$CH_3-CO-CH_3$	"		<u>2f</u> : 50
$CH_3-CO-C_2H_5$	"		<u>2g</u> : 40
$CH_3-CO-Cl$	"		<u>2h</u> : 50

* 4 mmoles réactif / 3 mmoles $TiCl_4$ / 4 mmoles silane .

Bibliographie

- (1) H. VIEREGGE, H.M. SCHMIDT, J. RENEMA, H.J.T. BOS et J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim., 85(1966)929 et références incluses.
- (2) Zh. A. KRASNAYA et V.F. KUCHEROV, Izv. Akad. Nauk. Otd. Khim. Nauk (1962)1057 ; Chem. Abstr., 57(1962)16383.
- (3) $E_b = 58^{\circ}C/12$ mmHg ; $n_D^{20} = 1,4362$; IR(cm^{-1}) : 2265 F (C≡C); 1245 F (SiMe₃); 1230 F (C—O—C); ¹H RMN (CCl₄) : 0,07 (s, 9H, SiMe₃) ; 1,25 (s, 2H, CH₂) ; 1,30 (t, 3H, CH₃) ; 3,90 (q, 2H, OCH₂) .
- (4) E.R.H. JONES, G. EGLINGTON, M.C. WHITING et B.L. SHAW, Organic Syntheses, 34(1954)46.
- (5) L. BRANDSMA, "Preparative Acetylenic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 119 et 121 .
- (6) A.D. DESPO, S.K. CHIU, T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc., 102(1980)5120.
- (7) T. FLOOD et P.E. PETERSON, J. Org. Chem., 45(1980)5006.
- (8) S.K. CHIU et P.E. PETERSON, Tetrahedron Lett., 21(1980)4047 .
- (9) A. HOSOMI, H. HASHIMOTO et H. SAKURAI, Tetrahedron Lett., 21(1980)951 .
- (10) R. FUKS et H.G. VIEHE, Chem. Ber., 103(1970)564 .
- (11) S.I. PENNANEN, Synthetic Commun., 10(1980)373.
- (12) Pour une étude similaire, voir H.G. RICHEY Jr et F.W. Von REIN, Tetrahedron Lett. , 1971, p. 3777 et 3781 .
- (13) Pour une revue, voir : T.H. CHAN et I. FLEMING, Synthesis, 1979, p.761.
- (14) D. SEYFERTH et J. PORNET, J. Org. Chem., 45(1980)1721 .
- (15) D. SEYFERTH, J. PORNET et R.M. WEINSTEIN, Organometallics, 1(1982)1651.
- (16) J. PORNET, Tetrahedron Lett., 21(1980)2049 .
- (17) A. HOSOMI, M. SAITO et H. SAKURAI, Tetrahedron Lett., 21(1980)3783.