

### Preliminary communication

## Aldéhydes $\alpha$ -silylés: préparation et propriétés nouvelles

L. Duhamel, J. Gralak et B. Ngonu

Unité Associée au CNRS 464, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen et IRCOF,  
 76134 Mont Saint Aignan Cedex (France)

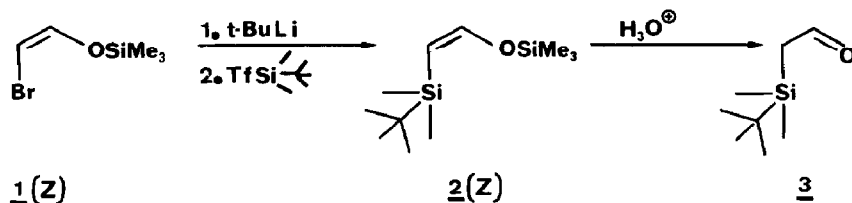
(Reçu le 15 décembre 1988)

### Abstract

*t*-Butyldimethylsilyl acetaldehyde (**3**) is obtained from the hydrolysis of the (*Z*)- $\beta$ -silylenoxysilane (**2**), prepared from (*Z*)-1-bromo-2-(trimethylsiloxy)ethylene by reaction with *t*-butyllithium followed by condensation with *t*-butyldimethylsilyl triflate. The lithium enolate of aldehyde **3** is prepared direct by reaction with lithium diisopropylamide or lithium hexamethyldisilazane; its condensation with trimethylchlorosilane leads to the (*E*)- $\beta$ -silylenoxysilane (**2**) and with aldehydes, to  $\alpha,\beta$ -ethylenic aldehydes (**4**).

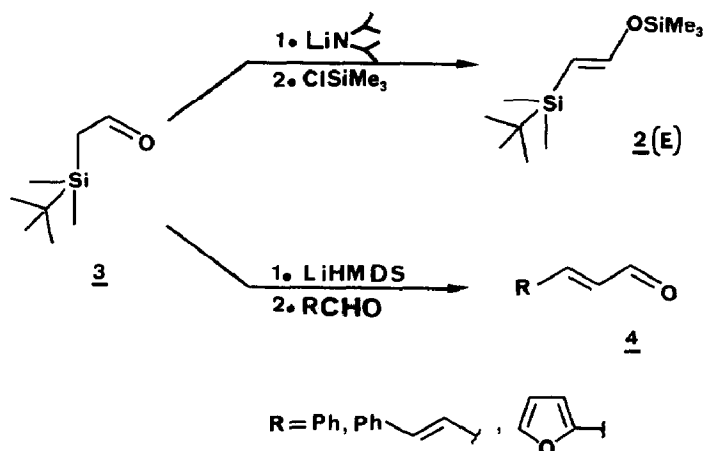
Les composés carbonylés  $\alpha$ -silylés sont des intermédiaires importants qui sont principalement utilisés dans la réaction d'oléfination de Peterson [1,2]. Il existe de nombreuses voies d'accès aux cétones  $\alpha$ -silylées, mais les méthodes de préparation des aldéhydes  $\alpha$ -silylés sont plus rares [3–7].

Nous montrons que l'échange brome-lithium à partir du bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**1**(*Z*)) [8] suivi de la condensation avec le triflate de *t*-butyldiméthylsilyle, conduit à l'énoxysilane  $\beta$ -silylé (**2**(*Z*)), qui est aisément hydrolysé en milieu acide, en  $\alpha$ -*t*-butyldiméthylsilyl acétaldéhyde (**3**).



L'aldéhyde **3** a déjà été préparé par silylation de la *N*-éthylidène cyclohexylamine suivie d'hydrolyse [3] et par transposition silapinacolique d' $\alpha,\beta$ -dihydroxysilane [5]. Il a été utilisé comme équivalent du cation vinyloxy [3,9].

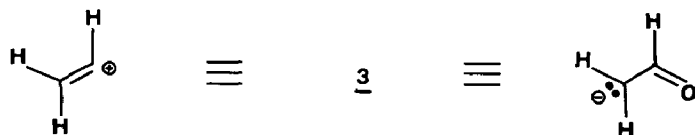
Nous avons constaté qu'il est possible d'obtenir l'énolate de lithium de l'aldéhyde **3**, directement par réaction du diisopropylamide de lithium ou de l'amidure de



l'hexaméthylidisilazane, et de l'utiliser dans des condensations avec des électrophiles. L'action du triméthylchlorosilane a conduit à l'énoxysilane **2** de configuration (*E*) alors que la préparation directe de **2** à partir de l'aldéhyde **3** ( $\text{ClSiMe}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  cat., 48 h,  $20^\circ\text{C}$ ), a fourni un mélange d'isomères (**2**(*E*)/**2**(*Z*) 89/11, rdt. 97%). La condensation avec le benzaldéhyde, le cinnamaldéhyde ou le furfuraldéhyde-2 a permis d'isoler après hydrolyse et chromatographie sur silice, les aldéhydes de vinylogation **4**(*E*) avec des rendements respectifs de 70, 60 et 64%.

La réaction avec l'acétophénone et la cyclohexanone, dans les mêmes conditions, n'a pas abouti.

L'aldéhyde **3** peut donc être considéré comme l'équivalent synthétique du cation vinyle [**3**] ou de l'anion de l'acétaldéhyde.



### Partie Expérimentale

*t*-Butyldiméthylsilyl-2 triméthylsiloxy-1 éthylène (**2**(*Z*)). A 0.5 g de bromo-1 triméthylsiloxy-2 éthylène (**1**, 2.56 mmol) en solution dans 12.8 ml d'éther anhydre à  $-70^\circ\text{C}$ , on additionne sous argon, en 10 min, 3.1 ml d'une solution de *t*-butyllithium 1.5 *M* dans le pentane (4.6 mmol). Après 90 min à  $-70^\circ\text{C}$ , on ajoute à cette température, en 16 min, une solution de 0.47 ml de trifluorométhane sulfonate de *t*-butyldiméthylsilyle fraîchement distillé (2.04 mmol) en solution dans 3 ml de THF anhydre. Après 4 min à  $-70^\circ\text{C}$ , le mélange est placé à  $0^\circ\text{C}$ . Après 20 min à cette température, on additionne 2.5 ml d'une solution aqueuse à 5% de carbonate de sodium, extrait rapidement à l'éther, sèche sur  $\text{MgSO}_4$  puis évapore les solvants: Rdt. brut 88%. IR (film):  $1600\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.05(s,6H); 0.25(s,9H); 0.93(s,9H); 4.27(d,1H, *J* 7.9 Hz); 6.82(d,1H, *J* 7.9 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $-4.06$ ;  $-0.30$ ; 27.24; 102.93; 152.85.

*t*-Butyldiméthylsilyl acétaldéhyde (**3**). Le mode opératoire précédent est utilisé; au lieu d'ajouter une solution de carbonate de sodium, on additionne 2.5 ml d'une

solution chlorhydrique 1.2 M, agite 5 min, extrait à l'éther (3 fois 10 ml), sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , évapore les solvants et chromatographie sur florisil (éther de pétrole). Rdt. 60% à partir de 1. IR:  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1600. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.1(s,6H); 0.9(s,9H); 2.3 (d,2H,  $J$  4.7 Hz); 9.7(t,1H,  $J$  4.7 Hz). Analyse Trouvée; C, 60.4; H, 11.4.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OSi}$  calc.%; C, 60.69; H, 11.46%.

*t*-Butyldiméthylsilyl-2 triméthylsiloxy-1 éthylène (2(E)). A une solution de 1.9 mmol de diisopropylamidure de lithium dans 7.6 ml de THF anhydre, refroidie à  $-70^\circ\text{C}$ , on additionne, sous argon, en 1 h, une solution de 0.3 g d'aldéhyde 3 (1.9 mmol) dans 3 ml de THF. Après 10 min à  $-70^\circ\text{C}$ , on ajoute en une fois 0.24 g de chlorure de triméthylsilyle fraîchement distillé (1.9 mmol). On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante en 90 min et le verse sur 2.5 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et 25 ml de pentane. Après 5 min d'agitation, on extrait au pentane, sèche sur  $\text{MgSO}_4$  et évapore les solvants. Rdt. brut 68%. IR (Film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1600; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.05(s,6H); 0.3(s,9H); 0.9(s,9H); 4.75(d,1H,  $J$  14.7 Hz); 6.35(d,1H,  $J$  14.7 Hz).

Aldéhydes 4(E). A une solution de 1.9 mmol de l'amidure de lithium de l'hexaméthylidisilazane (0.31 g d'HMDS (1.9 mmol) et 1.3 ml de butyllithium 1.46 M dans le pentane (1.9 mmol), dans 7.6 ml de THF anhydre, on additionne, sous argon, en 1 h, une solution de 0.3 g d'aldéhyde 3 (1.9 mmol) dans 3 ml de THF sec. Après 10 min à  $-70^\circ\text{C}$ , on ajoute 1.9 mmol d'aldéhyde en solution dans 3 ml de THF et laisse revenir à température ambiante en 90 min. On traite comme précédemment et chromatographie sur silice.

## Bibliographie

- 1 D. Peterson, J. Org. Chem., 33 (1968) 780.
- 2 P.F. Hudrlik et D. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1464.
- 3 P.F. Hudrlik et A.K. Kulkarni, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6251.
- 4 J.J. Eisch et J.E. Galle, J. Org. Chem., 41 (1976) 2615.
- 5 R.F. Cunico, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 4269.
- 6 L. Birkofer et W. Quittmann, Chem. Ber., 118 (1985) 2874.
- 7 D. Enders et B.B. Lohray, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 351.
- 8 L. Duhamel, F. Tombret et Y. Mollier, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 1.
- 9 U. Schöllkopf, J. Nozulak et U. Groth, Tetrahedron, 40 (1984) 1409.