

Preliminary communication

SILYLCETENES ACETALS ISSUS D'ACIDES α,β -ETHYLENIQUES: PREPARATIONS ET APPLICATIONS EN SYNTHÈSE

M. BELLASSOUED et M. GAUDEMAR

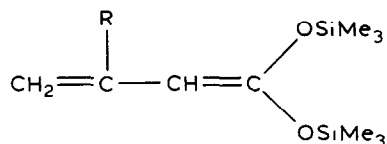
*Université P. et M. Curie (Paris VI), Laboratoire de Synthèse Organométallique, Bât. F, 4,
 Place Jussieu, 75230 - Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 13 décembre 1983)

Summary

The preparation of bis(trimethylsilyl)butadienyl acetal (I) and bis(trimethylsilyl)methylbutadienyl acetal (II) is reported; compound I reacts with phenyl aldehyde and titanium chloride to give linear and branched isomers of hydroxyacids.

Une récente publication [1] mentionnant la synthèse de silylcétènes acétals du type:



(I, R = H ;
 II, R = CH₃)

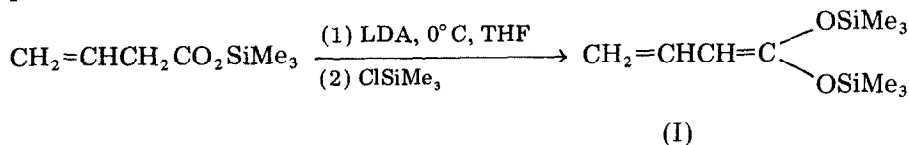
nous incite à publier nos premiers résultats relatifs à la préparation de tels acétals et à leur utilisation en synthèse organique.

W.T. Brady et coll. [1] préparent ces composés par déprotonation directe des crotonates de triméthylsilyle au moyen du diisopropylamidure de lithium (LDA), suivie de l'addition du chlorure de triméthylsilyle.

Or, nous avons déjà mentionné [2] qu'il était très difficile de déprotoner le crotonate de triméthylsilyle par le LDA ceci expliquerait, sans doute, le très faible rendement (9%) en produit I obtenu par ces auteurs.

De plus, nous avons aussi signalé [2] que l'ester non conjugué CH₂=CHCH₂-CO₂SiMe₃ se métallait aisément à 0°C par le LDA.

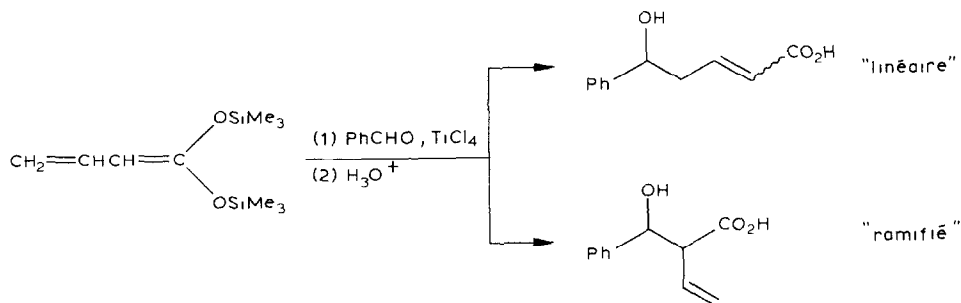
L'addition du chlorure de triméthylsilyle sur le lithien ainsi obtenu conduit au produit I avec un très bon rendement:



(Rdt. 87%; Eb 82–84°C/10 mmHg)

Dans un mémoire ultérieur, nous décrivons les différentes méthodes conduisant aux produits I et II.

Par ailleurs, l'intérêt grandissant que présentent, en synthèse organique, les silylénol éthers [3,4] nous a amenés à faire réagir ces silylcétènes acétals avec des électrophiles. Les premiers résultats obtenus avec le dérivé silylé I, le benzaldéhyde et TiCl_4 paraissent intéressants:



A basse température (-90°C , -60°C), il se forme un mélange de produits "ramifié" et "linéaire *E*" (avec prédominance de ce dernier: 70% du mélange); en laissant monter la température, l'hydroxyacide "linéaire *Z*" apparaît au dépens de l'isomère *E*. Il semblerait donc que le contrôle cinétique soit en faveur de l'acide alcool linéaire *E*.

References

- 1 W.T. Brady et M.O. Agho, J. Heterocyclic Chem., 20 (1983) 501.
- 2 M. Bellassoued, F. Dardoize, Y. Frangin et M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 219 (1981) C1.
- 3 P. Brownbridge, Synthesis, 1 (1983) et réf. citées.
- 4 P. Brownbridge, Synthesis, 85 (1983) et réf. citées.