

LES ORGANOSILICIQUES COMME AGENTS DE SYNTHÈSE D'ACÉTALS β-HALOGENES

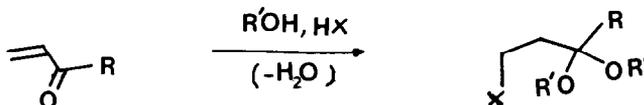
Gérard GIL

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques
 Rue Henri Poincaré - 13397 - MARSEILLE CEDEX 13

The reactions of unsaturated aldehydes and ketones with diols in presence of halogenosilane lead to the synthesis of halogenoacetals in yields of 60 - 97 %.

Les acétals β-halogénés constituent des synthons d'un grand intérêt en synthèse organique (par exemple 1 et références citées).

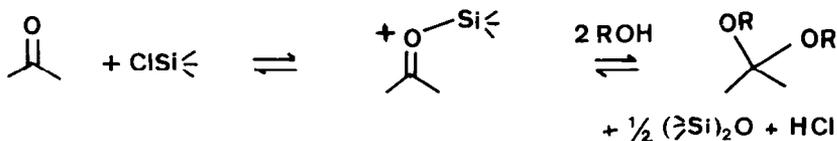
Ils sont préparés par addition d'hydracides aux aldéhydes ou cétones conjugués en présence d'un alcool avec des rendements variant de 58 à 80 % (1g,2,3) (Schéma I).



SCHEMA I

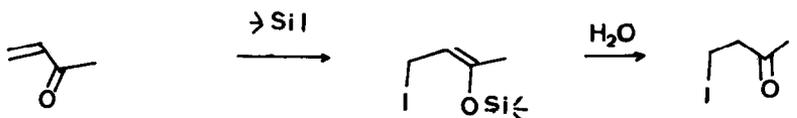
Nous proposons ici une nouvelle voie d'accès aux acétals β-halogénés mettant en jeu une énone (ou un énal), un alcool et un halogénosilane. Ce dernier intervient comme agent de deshydratation, comme catalyseur électrophile et comme précurseur d'hydracide halogéné.

Elle résulte de l'association de deux réactions récemment publiées:
 - l'utilisation de chlorosilanes dans l'acétalisation de fonctions carbonyles (4) suivant le schéma II.



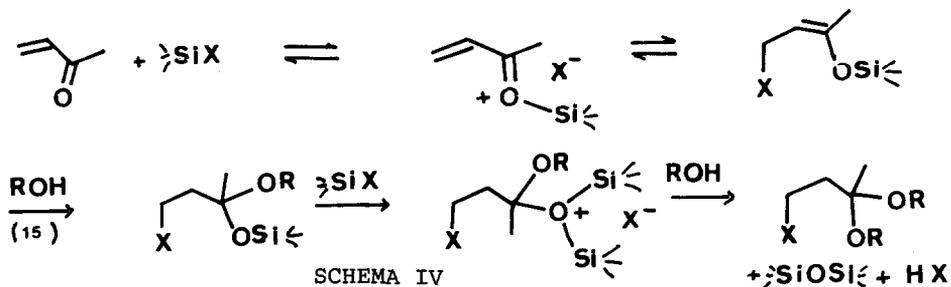
SCHEMA II

- une nouvelle méthode d'obtention de β-iodocétones due à MILLER et Mc KEAN basée sur l'addition 1,4 d'iodure de triméthylsilyle sur les énones (5) (Schéma III).



SCHEMA III

L'approche proposée est présentée dans le schéma IV. L'étape clé en est l'addition d'alcool sur l'éther d'énol formé intermédiairement.



Le tableau suivant indique les rendements correspondant à son application à différents dérivés carbonylés.

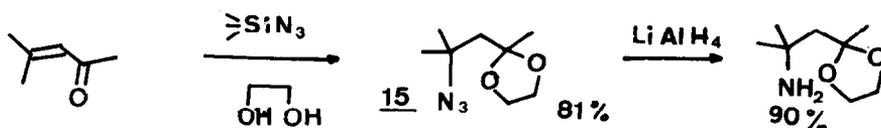
Substrats	Produits ^a	Méthode et Rdt.	Substrats	Produits	Méthode et Rdt.	
	 X = Cl 1a Br 1b I 1c	A/B 80% A 88% A 65%		 9	B 67%	
	 1d	B 67%			 10	B 84%
	 X = Cl 2 I 3	A/B 95% A 96%			 11	E 75% (1 éq. SiCl ₄)
	 4	A/B 94%				
	 5	A/B 88%		 13	B 85% (7)	
	 6	A/B 85%		 7	B 79%	
	 8	A/B 82%		 14	E 89%	

La synthèse des halogénoacétals est réalisée avec des rendements élevés, la mise en oeuvre d'halogénosilanes permettant d'éviter l'utilisation d'acide chlorhydrique ou bromhydrique gazeux (1g,2).

La méthode B (6) consiste à utiliser le tétrachlorosilane, réactif industriel peu coûteux. Son utilisation permet d'augmenter le rendement de la réaction et la formation de SiO_2 (au lieu de l'hexaméthylidisiloxane) facilite l'isolement des produits de la réaction.

L'iodure de triméthylsilyle, bien que plus onéreux, permet de réaliser la réaction dans des conditions douces et d'augmenter le rendement dans le cas de 3 (96 % au lieu de 60 % (3)).

L'addition 1,4 de l'azoture de triméthylsilyle sur l'oxyde de mésityle en présence de 1 % de SiCl_4 , conduit à l'azoture 15 (Schéma V) (8), précurseur de β -amino-acétal.



SCHEMA V

Ce résultat, associé aux additions conjuguées de dérivés silylés ($\text{RSSi}(\text{CH}_3)_3$ (9), $\text{X}_2\text{Posi}(\text{CH}_3)_3$ (10), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (11), voir aussi (12)) ouvre l'accès à toute une série d'acétals β -fonctionnalisés ce qui accroît le potentiel synthétique de cette réaction.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - a) G. BUCHI et H. WUEST, J. Org. Chem., 34, (1969), 1122.
 b) D.N. BRATTESANI, C.H. HEATHCOCK, J. Org. Chem., 40, (1975), 2165.
 c) J.C. STOWELL, J. Org. Chem., 41, (1976), 560.
 d) K. KONDO, D. TUNEMOTO, Tetrahedron Letters, (1975), 1397.
 e) G.K. COOPER, L.J. DOLBY, Tetrahedron Letters, (1976), 4675.
 f) E.J. COREY, I. VLATTAS, N.H. ANDERSEN, K. HARDING, J. Amer. Chem. Soc., 90, (1968), 3247.
 g) J.C. STOWELL, D.R. KEITH, Synthesis, (1979), 132.
- 2 - U. FAASS, H. HILGERT, Chem. Ber., 87, (1954), 1343.
- 3 - J.C. STOWELL, B.T. KING, H.F. HAUCK Jr., J. Org. Chem., 48, (1983), 5381.
- 4 - a) T.H. CHAN, M.A. BROOK, T. CHALY, Synthesis, (1983), 203.
 b) R.S. MUSAVIROV, E.P. NEDOGREI, V.I. LARIONOV, S.S. SLOT-SKII, E.A. KANTOR, D.L. RAKHMANKULOV, Zhurnal Obschei Khimii, 52, (1982), 1394 et Chem. Abstract, 97, (1982), 109945.
- 5 - R.D. MILLER, D.R. Mc KEAN, Tetrahedron Letters, (1979), 2305.
- 6 - Mode opératoire : Méthode A - A un mélange d'éthylèneglycol anhydre (20 mmoles), de dérivé carbonyle (10 mmoles) et de chlorure de méthylène

anhydre maintenu à 15°C, sous azote, avec une agitation magnétique, on ajoute 22 mmoles d'ahlogénotriméthylsilyle. Après 15 mn à 15°C, le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 4 heures au maximum. La réaction est suivie par chromatographie sur plaque de silice ou par C.P.V.. Dans le cas du bromo et du iodotriméthylsilane, la réaction est plus rapide et peut être effectuée à 10°C ($\text{BrSi}(\text{CH}_3)_3$) ou à 0°C ($\text{ISi}(\text{CH}_3)_3$).

La synthèse de 1d est effectuée dans 50 ml de méthanol anhydre. On ajoute ensuite 50 ml d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 %, extrait à l'éther (2 x 80 ml), lave à l'eau salée (2 x 20 ml) et sèche sur sulfate de magnésium. Le produit obtenu après évaporation de l'éther et de l'hexaméthylidisiloxane peut être distillé, mais il est suffisamment pur pour être utilisé tel quel.

Méthode B : L'utilisation de tétrachlorosilane, réactif moins coûteux augmente le rendement de la réaction. De plus il se forme SiO_2 , sous forme cristallisée ce qui constitue un avantage sur l'hexaméthylidisilane (13). On utilise alors 5,5 mmoles de SiCl_4 pour 10 mmoles de dérivé carbonylé.

- 7 - a) R.D. MILLER, D.R. Mc KEAN, J. Org. Chem., 46, (1981), 2412.
b) R.K. DIETER, S. POUNDS, J. Org. Chem., 47, (1982), 3174.
- 8 - Le mode opératoire est identique à 6a : on additionne $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ à 20°C, puis 10 μl de SiCl_4 , la réaction est maintenue à reflux jusqu'à disparition de la cétone de départ (12 h pour l'oxyde de mésityle).
- 9 - K. UTIMOTO, Y. WAKABASHI, T. HORILE, M. INOUE, Y. SHISHIYAMA, M. OBAYASHI, H. NOSAKI, Tetrahedron, 39, (1983), 967.
- 10 - D.A. EVANS, K.M. HURST, J.M. TAKACS, J. Amer. Chem. Soc., 100, (1978), 346.
- 11 - D.A. EVANS, L.K. TRUESDALE, K.G. GRIMM, S.L. NESBITT, J. Amer. Chem. Soc., 99, (1977), 5009.
- 12 - E.W. COLVIN, "Silicon in Organic Synthesis", Butterworths monographs in Chemistry and Chemical Engineering, (1981), London.
- 13 - Il est à noter que SiCl_4 peut remplacer $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ dans les références (4) et (14).
- 14 - T.H. CHAN, M.A. BROOK, Synthesis, (1983), 201.
- 15 - G.L. LARSON, A. HERNANDEZ, J. Org. Chem., 38, (1973), 3935.

(Received in France 13 April 1984)