

JOM 23238PC

Preliminary Communication

Dérivés silylés issus d'aldimines α,β -insaturées: préparations et applications en synthèse *

M. Bellassoued et A. Majidi

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Synthèse Organométallique CNRS UA 408, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cédex 05 (France)

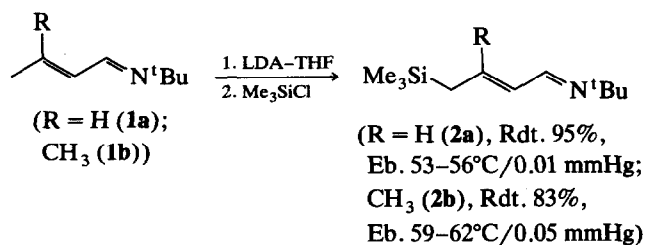
(Reçu le 1 août 1992; révisé le 8 septembre 1992)

Abstract

The preparation of silylated *N*-tert-butyl α,β -unsaturated aldimines is reported. The disilylated reagent **3a** derived from crotonaldimine is used for the conversion of aromatic aldehydes into conjugated dienals in one-pot reaction.

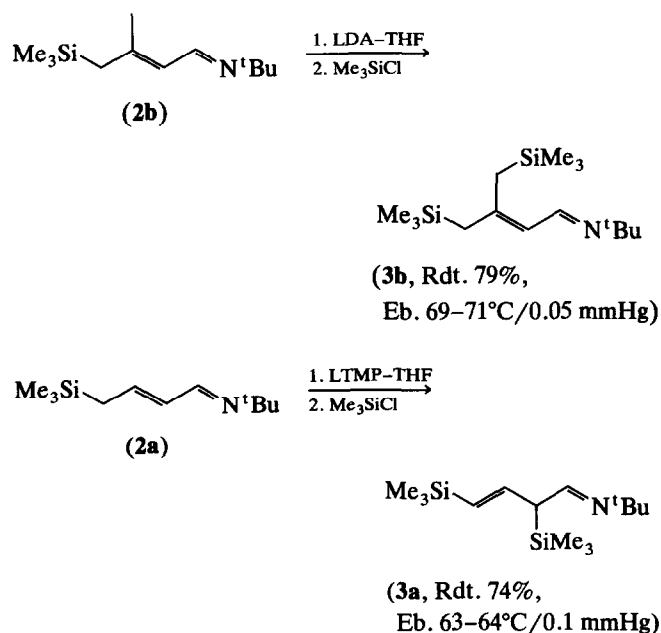
Nous avons rapporté, dans une publication antérieure [1], la préparation et la réactivité de l' α,α -bis(triméthylsilyl) *N*-tert-butyl acétaldimine. Nous avons ainsi montré que ce réactif disilylé était très performant dans la conversion d'aldéhydes en (*E*)- α,β -énals avec allongement de la chaîne carbonée de deux atomes de carbone. Or, un travail récent de Ricci [2] nous incite à décrire ici nos premiers résultats concernant les dérivés silylés issus d'imines de tert-butyle α,β -insaturées.

La déprotonation des imines crotonique et 3-méthylcrotonique (sénécioïque) au moyen du diisopropylamidure de lithium (LDA), suivie de l'addition du chlorure de triméthylsilyle conduit aux imines α,β -insaturées γ -silylées uniquement [3].

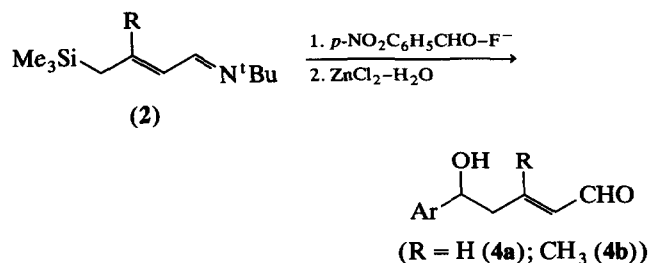


Nous avons constaté qu'il est possible d'obtenir l'imine sénécioïque disilylée **3b** à partir de l'imine

monosilylée **2b** par action du LDA et du Me_3SiCl . Cependant, la même séquence appliquée à la crotonaldimine **2a** conduit à des produits indéterminés. Ceci est probablement dû, entre autres, à l'addition du LDA sur le système conjugué (réaction de Michael), comme cela a d'ailleurs été observé avec le crotonate de triméthylsilyle [4]. Néanmoins, l'action du lithien de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (LTMP) puis du Me_3SiCl permet d'obtenir le dérivé disilylé **3a**.



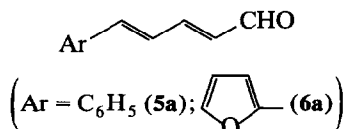
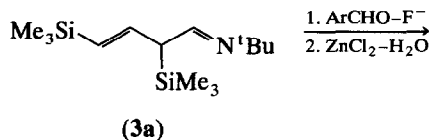
Nous avons condensé les réactifs monosilylés **2** sur le paranitrobenzaldéhyde en présence d'ions fluorures et nous avons isolé, après hydrolyse de la fonction imine, uniquement les δ -hydroxyaldéhydes **4a** et **4b**. Ces résultats sont intéressants car les essais réalisés par Vedejs [5] pour obtenir ce genre de produit à partir du lithien de la *N*-cyclohexyl crotonaldimine ont échoué.



Correspondence to: Dr. M. Bellassoued.

* Dédié au Professeur M. Gaudemar à l'occasion de son 65ème anniversaire.

D'autre part le synthon disilylé **3a** s'est révélé assez efficace dans la préparation, en une seule étape, de diénals. En effet, la réaction avec le benzaldéhyde et le 2-furaldéhyde a permis d'isoler, après hydrolyse et chromatographie sur silice, les aldéhydes diéniques **5a** et **6a** avec des rendements respectifs de 46 et 54%.



1. Partie expérimentale

1.1. δ -hydroxyaldéhydes

4a. A 2 ml de THF on ajoute, sous azote, 0.2 ml d'une solution de TBAF (tétrabutylammoniumfluorure) 1 M dans le THF. On additionne en 10 min et à 20°C une solution de 0.3 g de *para*-nitrobenzaldéhyde (1.99 mmol) et de 0.43 g d'imine monosilylée **2a** (2.18 mmol) dans 4 ml de THF. Après 4 h à la même température, on ajoute en une seule fois 1.2 g de ZnCl₂ dissous dans 10 ml d'eau, puis 20 ml d'éther. On agite pendant 1 h, filtre, extrait à l'éther, sèche sur MgSO₄, évapore le solvant et chromatographie sur silice (cyclohexane/acétone = 3/1). Rdt. 60% ¹H RMN (CDCl₃): 2.78 (m, 2H); 2.90 (s, OH); 5.04 (t, 1H, *J* 7.1 Hz); 6.15 (ddt, 1H, *J* 7.1, 8.0, 15.7 Hz); 6.85 (td,

1H, *J* 7.1, 15.7 Hz); 7.54 (m, 2H); 8.20 (m, 2H); 9.47 (d, 1H, *J* 8.0 Hz).

4b. Le mode opératoire précédent est utilisé; à la place du TBAF, on utilise du FCs (0.33 g); imine monosilylée **2b** (0.46 g). Après 1 h 30 min à 20°C, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 h 30 min. Rdt. 68%. ¹H RMN (CDCl₃): 2.20 (s, 3H); 2.56 (d, 2H, *J* 6.0 Hz); 3.50 (s, OH); 5.04 (t, 1H, *J* 6.0 Hz); 5.88 (m, 1H); 7.51 (m, 2H); 8.13 (m, 2H); 9.87 (d, 1H, *J* 8.0 Hz).

1.2. Aldéhydes diéniques

A une solution de 2 ml de TBAF 1 M dans le THF, on ajoute, sous azote, une solution d'aldéhyde (2 mmol) et d'imine disilylée **3a** (2.18 mmol) dans 5 ml de THF à 20°C en 10 min. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 24 h. Après hydrolyse de la fonction imine et traitements usuels comme précédemment, on chromatographie sur silice (cyclohexane/acétone = 5/1) **5a** [6] Rdt. 46%, **6a** [7] Rdt. 54%.

Bibliographie

- 1 M. Gaudemar et M. Bellassoued, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 349.
- 2 A. Degl'Innocenti, A. Mordini, D. Pinzani, G. Reginato et A. Ricci, *Synlett*, (1991) 712.
- 3 K. Takabe, H. Fujiwara, T. Katagiri et J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1237.
- 4 M. Bellasoued, R. Ennigrou et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, **338** (1988) 149.
- 5 E. Vedejs et D. M. Gapinski, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 4913.
- 6 B. Contreras, L. Duhamel et G. Ple, *Synth. Commun.*, **20** (1990) 2983.
- 7 J. H. Yang, L. L. Shi, W. J. Xiao, X. Q. Wen et Y. Z. Huang, *Heteroat. Chem.*, **1** (1990) 75.