

CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 07 C C 07 C

43/303 41/50



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

® FASCICULE DU BREVET A5

633 246

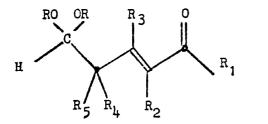
②1) Numéro de la demand	le: 5291/78	73 Titulaire(s): Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)
② Date de dépôt:	16.05.1978	
30 Priorité(s):	17.05.1977 FR 77 15070	② Inventeur(s): Pierre Chabardes, Sainte Foy les Lyon (FR)
② Brevet délivré le:	30.11.1982	
Fascicule du brevet publié le:	30.11.1982	(74) Mandataire: Kirker & Cie, Genève

- 64 Procédé de préparation de delta-oxo-acétals beta-gamma-éthyléniques.
- \bigcirc On fait réagir en présence d'un acide de Lewis un orthoester d'un alcanol avec un diéne-1,3 oxysilane dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone α , β ou β , γ -éthylénique énolisable.

Les δ -oxoacétals éthyléniques peuvent être utilisés notamment pour la préparation de composés δ -dicarbonylés et en particulier de δ -dialdéhydes.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques, caractérisé en ce que l'on fait réagir un orthoester d'un alcanol avec un diène-1,3 oxylane dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone α , β ou β , γ -éthylénique énolisable, en présence d'un acide de Lewis.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare des δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques de formule générale:

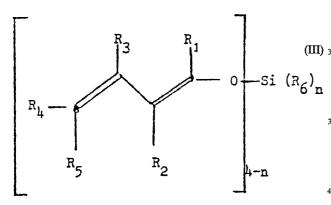


dans laquelle:

- R représente un radical alcoyle inférieur linéaire ou ramifié,
- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés, par réaction d'un orthoformiate de formule générale:

$$H-C(OR)_3$$
 (II)

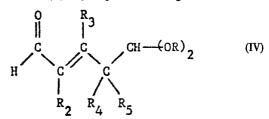
dans laquelle R a la signification donnée précédemment, avec un diénoxylane de formule générale:



dans laquelle:

- R₁ à R₅ ont la signification donnée précédemment,
- R₆ représente un radical hydrocarboné,
- n représente un nombre entier de 1 à 3.
- 3. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β, γ -éthyléniques selon la revendication 2, caractérisé en ce que, dans les formules (I) et (III), R_1 à R_5 représentent des radicaux alcoyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, des radicaux alcényles linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 20 atomes de carbone, R_2 ne comportant pas de double liaison éthylénique conjuguée avec la double liaison énolique et R_4 et R_5 ne comportant pas de double liaison éthylénique conjuguée avec celle du carbone qui les porte ou bien R_1 à R_5 représentent des radicaux cyclohexyles, cyclopentyles et phényles, arylalcoyles.
- 4. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que, dans les formules (I) à (III), R_1 à R_5 représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux alcoyles inférieurs; n est égal à 3 et R_6 représente un radical méthyle, éthyle ou phényle.
- 5. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide de Lewis utilisé comme catalyseur est un halogénure d'un métal de transition.
- 6. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques selon la revendication 5, caractérisé en ce que le catalyseur est un halogénure de zinc ou d'étain.
- 7. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité de

- catalyseur exprimée en moles par groupe diénoxy présent dans le diénoxysilane est comprise entre 1×10^{-4} et 0,5.
- 8. Procédé de préparation de δ-oxoacétals β,γ-éthyléniques selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité
 5 d'orthoformiate exprimée en moles par groupe diénoxy est comprise entre 1 et 5.
 - 9. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température est comprise entre -40 et +150°C.
- 10. Procédé de préparation de δ-oxoacétals β,γ-éthyléniques selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un solvant inerte.
- 11. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant est un 15 hydrocarbure aliphatique saturé chloré ou un nitrile.
- 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, appliqué à la préparation de dialcoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al, caractérisé en ce que l'on fait réagir un orthoformiate d'alcoyle avec le triméthylsilyloxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 en présence de chlorure de zinc ou de chlorure d'étain.
 - 13. δ-oxoacétals β,γ-éthyléniques de formule générale:



dans laquelle:

- $-R_2$ à R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur,
- R représente un radical alcoyle inférieur, 35 à l'exclusion des produits pour lesquels:
 - R_2 à R_5 sont identiques et représentent un atome d'hydrogène et R représente un radical méthyle, et
 - R_2 représente un radical méthyle, R_3 à R_5 sont identiques et représentent un atome d'hydrogène et R représente un radical éthyle.
- 14. Dialcoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al en tant que composé selon la revendication 13.
- 15. Diéthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al en tant que composé selon la revendication 14.
- 16. Diméthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al en tant que composé $_{45}$ selon la revendication 14.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de δ -oxoacétals comportant une double liaison éthylénique en position β, γ par rapport au groupe acétal, et, à titre de produits nouveaux, certains δ -oxoacétals ainsi obtenus.

- On sait que l'on peut condenser, en présence d'acides de Lewis, des orthoesters et notamment des orthoformiates d'alcanols inférieurs avec des dérivés énoliques d'aldéhydes ou de cétones tels que les éthers d'énol et les énoxysilanes. Dans le cas des éthers d'énols, la réaction réalisée en présence d'acides de Lewis tels que BF₃, ZnCl₂, 60 FeCl₃ conduit à la formation de bis-β-acétals qui, après hydrolyse,
- donnent accès à des composés β-dicarbonylés (cf. L. S. Povarov, «Russ. Chem. Rev.», 34, pp. 649-650 [1965]; Mezheritski et al., «Russ. Chem. Rev.», 42, pp. 396-397 [1973]; F. Effenberger, «Angew. Chem.», éd. internat., 8, pp. 295-312 [1969]). La condensa-
- 65 tion des énoxysilanes avec les orthoformiates en présence de quantités importantes de tétrachlorure de titane donne lieu à la formation de β-oxoacétals (cf. T. Mukayama et al., «Chem. Letters», 1974, pp. 15-16; ibid., 1976, pp. 1033-1036). Povarov, loc. cit.,

enseigne que les alcoxydiènes sont incapables de réagir avec les orthoesters pour former des produits de condensation alors qu'ils réagissent aisément avec les acétals (en particulier les acétals d'aldéhydes α,β éthyléniques) pour donner des δ -alcoxyacétals α,β -éthyléniques en présence des acides de Lewis (cf. aussi S.M. Makin, «Russ. Chem. Rev.», 38, pp. 237-248 [1969]). On a constaté contre toute attente que les diènes-1,3 oxysilanes réagissent avec les orthoesters.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un procédé de préparation des δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques, caractérisé en ce que l'on fait réagir un orthoformiate avec un diène-1,3 oxysilane dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone α , β - ou β , γ -éthylénique énolisable en présence d'un acide de Lewis. Par la suite, les diène-1,3 oxysilanes seront désignés par le terme de diénoxysilanes

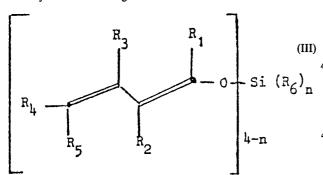
Plus spécifiquement, la présente invention concerne un procédé de préparation de δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques de formule générale:

dans laquelle:

- R représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés, caractérisé en ce que l'on fait réagir un orthoformiate de formule générale:

$$H-C(OR)_3$$
 (II)

dans laquelle R a la signification donnée précédemment, sur un diénoxysilane de formule générale:



dans laquelle:

- R₁ à R₅ ont la signification déjà donnée,
- R₆ représente un radical hydrocarboné,
- n représente un nombre entier de 1 à 3, en présence d'un acide de Lewis.

Dans les formules (I) à (III), les divers symboles peuvent représenter plus particulièrement:

- R₁ à R₅, identiques ou différents, des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 20 atomes de carbone tels que des radicaux alcoyles linéaires ou ramifiés, des radicaux alcényles linéaires ou ramifiés, des radicaux cycloalcoyles ayant de 5 à 6 atomes de carbone cycliques, des radicaux phényles,
- R, des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,
- $-R_6$, des radicaux alcoyles inférieurs (on désigne par cette expression des radicaux linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone) tels que ceux cités précédemment, des radicaux cycloalcoyles (cyclopentyle, cyclohexyle), des radicaux phényles, des radicaux aryalcoyles (benzyles, β -phényléthyles); bien que R_6 puisse prendre les significations les plus diverses, il est préférable, pour des raisons

pratiques, de faire appel à des diénoxysilanes de formule (III) dans laquelle R_6 représente les radicaux méthyle, éthyle ou phényle; lorsque n est égal à 2 ou 3, les radicaux R_6 peuvent être identiques ou différents.

Plus particulièrement, R_1 à R_5 peuvent représenter des radicaux alcoyles tels que des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec.-butyle, pentyle, hexyle, octyle, dodécyle, des radicaux alcényles comportant une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques, tels que les radicaux vinyle, propène-1 yle, allyle, butène-1 yle, butène-2 yle, isobutényle (de préférence R_2 ne comporte pas une double liaison éthylénique conjuguée avec la double liaison énolique et R_4 et R_5 ne comportent pas une double liaison conjuguée avec celle du carbone qui les porte) ou des radicaux cyclohexyle, cyclopentyle, phényle, toluyle, xylyle.

De préférence, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur et, plus préférentiellement encore, un atome d'hydrogène; R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent des atomes d'hydrogène et des radicaux alcoyles inférieurs, et notamment des groupes méthyles et éthyles.

Dans la formule (III), n est de préférence égal à 3.

Les diénoxysilanes de formule (III) auxquels on fait appel pour mettre en œuvre le procédé de l'invention sont généralement des produits connus qui peuvent être aisément préparés par réaction d'un mono-, di- ou trihalogénosilane de formule générale:

$$(R_6)_n - Si(X)_{4-n}$$

dans laquelle R₆ et n ont la signification déjà donnée et X représente un atome d'halogène (chlore ou brome) avec un aldéhyde ou une cétone énolisable α,β- ou β,γ-éthylénique, en présence de chlorure de zinc et d'un accepteur d'hydracide selon le procédé décrit dans le 30 brevet belge Nº 670769.

Parmi les énoxysilanes de formule (III), on peut citer à titre non limitatif:

A — Ceux dérivés d'aldéhydes tels que:

- le (butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (butadiène-1,3 yloxy)triéthylsilane
- le bis(butadiène-1,3 yloxy)diméthylsilane
- -- le (méthyl-3 butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- l'(éthyl-3 butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (méthyl-2 butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (méthyl-4 pentadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- l'(hexadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (méthyl-3 pentadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (méthyl-2 hexadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (diméthyl-3,4 pentadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane

B — Ceux dérivés de cétones tels que:

- le triméthylsilyloxy-4 pentadiène-1,3
- le triméthylsilyloxy-4 hexadiène-1,3
- le méthyl-2 triméthylsilyloxy-4 pentadiène-1,3
- le méthyl-3 triméthylsilyloxy-4 pentadiène-1,3
- le méthyl-2 triméthylsilyloxy-4 hexadiène-1,3

Comme orthoformiates propres à la réalisation du procédé de l'invention, on utilise de préférence les orthoformiates de méthyle et d'éthyle qui donnent accès à des δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques qui, par hydrolyse, conduisent à des δ -cétoaldéhydes β , γ -éthyléniques et à des δ -dialdéhydes éthyléniques.

Sans que la portée de l'invention soit limitée de quelque façon que ce soit, la condensation des orthoformiates avec les diénoxysilanes peut être représentée par le schéma réactionnel suivant:

60 (4-n) H - C (OR)₃

R₃

R₄

R₅

R₂

$$R_{1}$$

O R_{65}

L'alcoxysilane formé au cours de la réaction est un sous produit présentant un intérêt industriel; il peut être en effet utilisé dans la synthèse des polymères polysiloxaniques. Il peut aussi être transformé en organohalogénosilane par les procédés usuels, lequel peut être à nouveau utilisé pour la préparation des énoxysilanes de départ.

Les quantités de diénoxysilane et d'orthoformiate mises en œuvre pour conduire la réaction peuvent être voisines de la stœchiométrie, c'est-à-dire voisines de 1 mol d'orthoformiate par groupe diénoxy présent dans le diénoxysilane, ou bien elles peuvent s'en écarter sensiblement, un excès de l'un ou de l'autre des réactifs et de préférence un excès d'orthoformiate pouvant être utilisé. En définitive, la quantité d'orthoformiate peut être comprise entre 1 et 5 mol par groupe diénoxy présent dans le diénoxysilane, et de préférence entre 1 et 2 mol.

La condensation de l'orthoformiate avec le diénoxysilane peut être réalisée indifféremment au sein d'un solvant organique inerte vis-à-vis des réactifs utilisés ou en l'absence de tout solvant. Dans le premier cas, on peut faire appel à des hydrocarbures aliphatiques (hexane, heptane), cycloaliphatiques (cyclohexane), aromatiques (benzène), à des éthers (oxyde d'éthyle, tétrahydrofuranne), à des dérivés halogénés (chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone), à des nitriles (acétonitrile, propionitrile), à des carboxamides (diméthylformamide, diméthylacétamide, N-méthylpyrrolidone).

La température à laquelle est conduite la réaction peut varier dans de larges limites en fonction des réactifs mis en œuvre, de la nature et de la quantité du catalyseur. En général, on opère entre -40 et $+150^{\circ}$ C et de préférence entre 0 et 100° C. Une température comprise entre +10 et $+70^{\circ}$ C convient bien. Toutefois, on peut opérer en dehors de ces limites sans pour autant sortir du cadre de l'invention. La pression peut être égale, inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique; on peut par exemple travailler à la pression autogène des réactifs.

Comme acides de Lewis utilisables à titre de catalyseurs, on peut citer les halogénures de bore et leurs complexes avec les éthers, et les halogénures des métaux de transitions (métaux des groupes 1b à 7b et 8 de la classification périodique des éléments: «Handbook of Chemistry and Physics», 53° édition, publié par The Chemical Rubber Co.). Les halogénures de zinc et d'étain conviennent tout particulièrement bien et sont utilisés préférentiellement. Il en est ainsi des chlorure et bromure de zinc, des chlorures et bromures stanneux et stanniques.

La quantité de catalyseur exprimée en nombre de mol d'acide de Lewis par groupe diénoxy présent dans le diénoxysilane peut varier dans de larges limites. En général, il suffit de 1×10^{-4} à 0,5 mol d'acide de Lewis, et en particulier d'halogénure de zinc et d'étain par groupe diénoxy pour mener à bien la réaction; cette quantité est de préférence comprise entre 1×10^{-3} mol et 0,2 mol par groupe diénoxy.

La durée de la réaction dépend des conditions choisies et de la nature des réactifs et peut varier entre quelques minutes et plusieurs heures.

Un autre objet de la présente invention concerne, à titre de produits nouveaux, des δ -oxoacétals β , γ -éthyléniques de formule générale:

H C R CH(OR) 2 (IV)

dans laquelle:

4

- R_2 à R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur,
- R a la signification déjà donnée,
 à l'exclusion des produits pour lesquels:
- R_2 à R_5 sont identiques et représentent un atome d'hydrogène et R représente un radical méthyle, et
 - R₂ représente un radical méthyle, R₃ à R₅ sont identiques et représentent un atome d'hydrogène et R représente un radical éthyle.

Ces composés sont des intermédiaires intéressants en synthèse organique. Ils permettent d'obtenir des dialdéhydes éthyléniques qui peuvent être transformés, par hydrogénation, en les pentaneglycols correspondants, lesquels sont utilisés pour la préparation de polycondensats divers tels que les polyuréthannes et les polyesters (cf. brevet américain N° 3894115). Par réaction avec les orthoformiates d'alcoyle en présence d'un catalyseur acide (acides sulfoniques par exemple), ils permettent d'accéder aux bisacétals correspondants, composés difonctionnels très actifs en synthèse organique.

Comme exemples de δ -oxoacétals éthyléniques de formule (IV), on peut citer:

- le diméthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al
- le diméthoxy-5,5 méthyl-2 pentène-2 al
- le diéthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al
- le diméthoxy-5,5 diméthyl-3,4 pentène-2 al.

Les exemples suivants illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

Exemple 1:

Dans un ballon tricol de 250 cm³, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, on charge sous atmosphère d'argon 22,2 g d'orthoformiate d'éthyle (1,5·10⁻¹ mol), 0,37 g de chlorure de zinc fondu (2,76·10⁻³ mol) et 50 cm³ d'acétonitrile anhydre. On agite et coule en 5 min 23,4 g de triméthylsilyloxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 (1,5·10⁻¹ mol) en solution dans 15 cm³ d'acétonitrile sec. On chauffe. Le reflux s'établit à 76° C. Après 45 min de chauffage, on refroidit à 50° C et distille, en piégeant, sous 20 mm de mercure, les produits légers formés et le solvant. On dose et identifie par chromatographie en phase vapeur 10,9 g de triméthylsilyloxyéthane dans le distillat et le piège.

Le résidu est dissous dans 50 cm³ d'oxyde de diéthyle et neutralisé par 25 cm³ d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. On décante et lave les phases éthérées par 25 cm³ d'eau distillée. On sèche sur carbonate de potassium. Après concentration des solvants, on dose et identifie par spectrométrie infrarouge, chromatographie en phase vapeur et résonance magnétique nucléaire 19 g de diéthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al dans une fraction passant entre 75 et 80°C sous 0,3 mm de mercure.

Après rectification, le diéthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al se présente sous la forme d'un liquide jaune pâle, bouillant à 73°C sous 0,2 mm de mercure, ayant un indice de réfraction n_D 20 = 1,4602.

Le spectre infrarouge de ce produit, constitué principalement d'isomère trans et d'une petite quantité d'isomère cis, présente les bandes caractéristiques suivantes:

5 633 246

Exemple 2:

Dans un ballon tricol de 50 cm³, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on charge sous courant d'argon 3,7 g d'orthoformiate d'éthyle (2,5·10⁻² mol), 3,9 g de triméthylsilyloxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 (2,5·10⁻² mol) et 10 cm³ de dichlorométhane.

On ajoute rapidement à l'aide d'une seringue 8 mg de chlorure stannique ($3\cdot10^{-5}$ mol). On agite et maintient 5 min à 25° C.

On neutralise la masse réactionnelle par 25 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. On ajoute 25 cm³ d'oxyde de diéthyle, puis on décante et lave la phase organique par 25 cm³ d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. On la sèche sur carbonate de potassium.

Après filtration et concentration des solvants sous 20 mm de mercure, on distille le résidu et obtient une fraction de 2,1 g passant entre 70 et 90° C sous 0,3 mm de mercure.

Par chromatographie en phase vapeur, on dose dans cette fraction 91% de diéthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al.

Exemple 3:

par CGL et RMN.

Dans un ballon tricol de 250 cm³ équipé d'une agitation, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on charge, sous atmosphère d'argon, 13,25 g d'orthoformiate de méthyle (1,25·10⁻¹ mol), 0,312 g de chlorure de zinc (2,3·10⁻² mol) et 40 cm³ d'acétonitrile anhydre. Au mélange maintenu sous agitation, on ajoute, en 5 min, une solution de 19,5 g de triméthylsilyloxyisoprène (1,25·10⁻¹ mol) dans 15 cm³ d'acétonitrile anhydre.

Le mélange est chauffé au reflux; après 1 h 10 min, on vérifie par chromatographie sur couche mince que tout le triméthylsilyloxyisoprène a disparu. Le mélange réactionnel est refroidi et l'acétonitrile est chassé sous pression réduite (20 mm de mercure); le résidu est neutralisé par addition de 50 cm³ d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium puis on ajoute 25 cm³ d'oxyde de diéthyle. La phase éthérée est séparée, séchée sur carbonate de potassium, puis concentrée. Par distillation du résidu, on obtient 12,7 g de diméthoxy-5,5 méthyl-3 pentène-2 al de PE_{0,4} = 70-75°C et identifié