



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 07 C 43/303
C 07 C 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



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

633 246

(21) Numéro de la demande: 5291/78

(22) Date de dépôt: 16.05.1978

(30) Priorité(s): 17.05.1977 FR 77 15070

(24) Brevet délivré le: 30.11.1982

(45) Fascicule du brevet
publié le: 30.11.1982

(73) Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

(72) Inventeur(s):
Pierre Chabardes, Sainte Foy les Lyon (FR)

(74) Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

(54) Procédé de préparation de delta-oxo-acétals beta-gamma-éthyléniques.

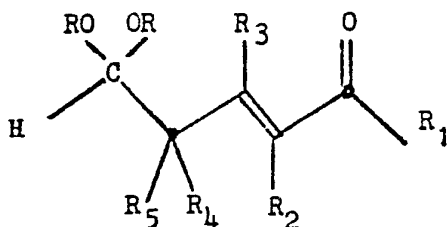
(57) On fait réagir en présence d'un acide de Lewis un orthoester d'un alcanol avec un diène-1,3 oxysilane dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone α , β ou γ -éthylénique énoisable.

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

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β,γ -éthyléniques, caractérisé en ce que l'on fait réagir un orthoester d'un alcool avec un diène-1,3 oxyane dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone α,β ou β,γ -éthylénique énolesable, 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:

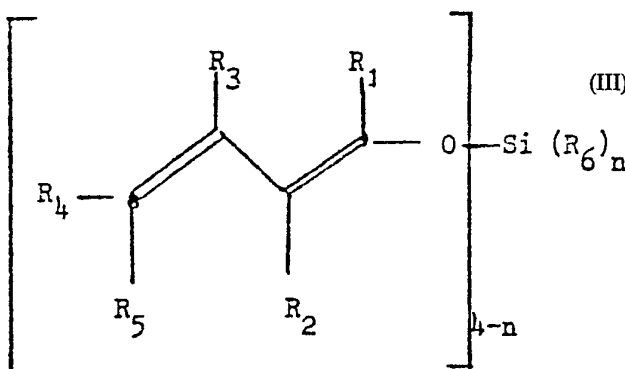


dans laquelle:

- R représente un radical alcoyle inférieur linéaire ou ramifié,
- R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés, par réaction d'un orthoformiate de formule générale:



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



dans laquelle:

- R_1 à R_5 ont la signification donnée précédemment,
- R_6 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 énolesable 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 diénoxyane 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 d'orthoformiate exprimée en moles par groupe diénoxy est comprise entre 1 et 5.

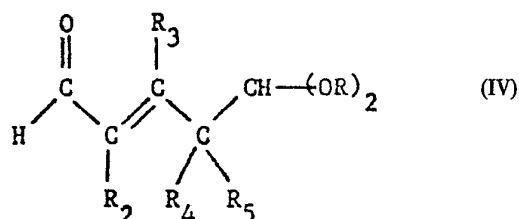
9. Procédé de préparation de δ -oxoacétals β,γ -éthyléniques selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la température est comprise entre -40 et $+150^\circ\text{C}$.

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 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,
- 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 selon la revendication 14.

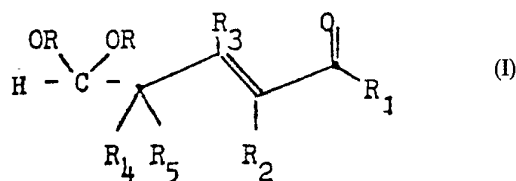
La présente invention a pour objet un procédé de préparation de δ -oxoacétals comportant une double liaison éthylénique en position β,γ par rapport au groupe acétal, et, à titre de produits nouveaux, certains δ -oxoacétals ainsi obtenus.

On sait que l'on peut condenser, en présence d'acides de Lewis, des orthoesters et notamment des orthoformiates d'alcools inférieurs avec des dérivés énoles 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 BF_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 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 condensation 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 oxygénés 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 oxygéné dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone α,β - ou β,γ -éthylénique énoisable en présence d'un acide de Lewis. Par la suite, les diène-1,3 oxygénés seront désignés par le terme de diénoxy-silanes.

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



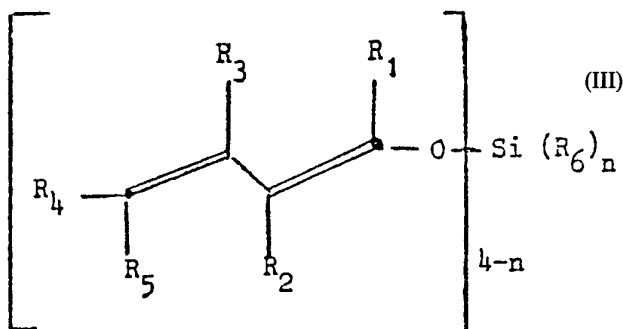
dans laquelle:

— R représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

— $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ et R_5 , 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:



dans laquelle R a la signification donnée précédemment, sur un diénoxy-silane de formule générale:



dans laquelle:

- R_1 à R_5 ont la signification déjà donnée,
- R_6 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:

— R_1 à R_5 , 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 arylalcoyles (benzyles, β -phényléthyles); bien que R_6 puisse prendre les significations les plus diverses, il est préférable, pour des raisons

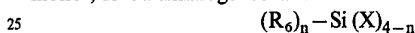
pratiques, de faire appel à des diénoxy-silanes de formule (III) dans laquelle R_6 représente les radicaux méthyle, éthyle ou phényle; lorsque n est égal à 2 ou 3, les radicaux R_6 peuvent être identiques ou différents.

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 énoïque 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, xylule.

De préférence, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur et, plus préférentiellement encore, un atome d'hydrogène; $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ 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 diénoxy-silanes 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:



dans laquelle R_6 et n ont la signification déjà donnée et X représente un atome d'halogène (chlore ou brome) avec un aldéhyde ou une cétone énoisable α,β - ou β,γ -éthylénique, en présence de chlorure de zinc et d'un accepteur d'hydracide selon le procédé décrit dans le

brevet belge N° 670769.

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

A — Ceux dérivés d'aldéhydes tels que:

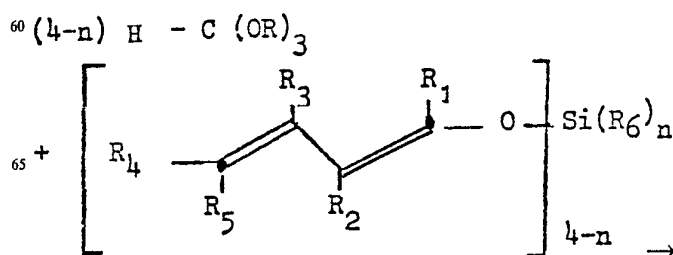
- le (butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (butadiène-1,3 yloxy)triéthylsilane
- le bis(butadiène-1,3 yloxy)diméthylsilane
- le (méthyl-3 butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- l'(éthyl-3 butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (méthyl-2 butadiène-1,3 yloxy)triméthylsilane
- le (méthyl-4 pentadiène-1,3 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 -cétaldéhydes 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 diénoxy-silanes peut être représentée par le schéma réactionnel suivant:



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 ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol), 3,9 g de triméthylsilyloxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol) et 10 cm³ de dichlorométhane.

On ajoute rapidement à l'aide d'une seringue 8 mg de chlorure stannique ($3 \cdot 10^{-5}$ 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:

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 ($1,25 \cdot 10^{-1}$ mol), 0,312 g de chlorure de zinc ($2,3 \cdot 10^{-2}$ 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 ($1,25 \cdot 10^{-1}$ 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 étherée 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 $PE_{0,4} = 70-75^\circ C$ et identifié par CGL et RMN.