

NOUVELLES MÉTHODES DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES

XV. PRÉPARATION D' α -SILYLKÉTONES* À PARTIR DE CHLORURES D'ACIDES α -ÉTHYLÉNIQUES

JACQUES DUNOGUÈS, MOHAMMED BOLOURTCHIAN**, RAYMOND CALAS, NORBERT DUFFAUT et JEAN-PAUL PICARD

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 Talence (France)

(Reçu le 25 mars 1972)

SUMMARY

The system trimethylchlorosilane-magnesium-hexamethylphosphotriamide reacts with α -ethylenic acid chlorides to give trisilylated products resulting from the 1,4-addition of two SiMe_3 groups to the conjugated system and the substitution of the chlorine atom by a third SiMe_3 group. These derivatives are hydrolysed in acid media to give the corresponding α -silylketone which in turn undergoes basic hydrolysis to give an aldehyde silylated in the position β with respect to the carbonyl group.

This method is a way of obtaining aliphatic α -silylketones which were previously difficult to prepare.

RÉSUMÉ

Le système triméthylchlorosilane-magnésium-hexaméthylphosphotriamide réagit avec les chlorures d'acides α -éthyléniques pour donner un composé trisilicié résultant de l'addition-1,4 de deux groupes SiMe_3 au système conjugué et de la substitution de l'atome de chlore par un groupe SiMe_3 . Ce dérivé s'hydrolyse en milieu acide pour donner l' α -silylcétone correspondante, laquelle, par hydrolyse basique, conduit à son tour à un aldéhyde silicié en β du groupe carbonyle.

Cette méthode ouvre donc une voie nouvelle d'accès à des α -silylcétones aliphatiques dont la préparation était jusqu'ici difficile.

I. INTRODUCTION

Depuis la préparation de la première α -silylcétone PhCOSiPh_3 par A.G.

* On désigne par α -silylcétones les composés comportant le motif $\text{R}-\text{C}(\text{Si})-\text{C}(=\text{O})$. Nous avons retenu cette nomenclature—erronée puisque le silicium n'est pas situé sur le carbone en α du groupe carbonyle, mais porté par le carbone fonctionnel—car la littérature l'utilise habituellement pour de tels composés.

** Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Tabriz, Iran (Section Chimie Organique).

Brook¹, plusieurs méthodes ont été proposées pour préparer les α -silylcétones : hydrolyse de dérivés *gem*-dibromés α -siliciés^{1,2}, condensation sur des chlorures d'acides^{1,3} ou des éthers^{7b} de composés à liaisons Si-Li ou Si-Cu^{7b}, oxydation des α -silylalcools^{4,5} ou, surtout en ce qui concerne les α -silylcétones aliphatiques, silylation puis hydrolyse de dithianes^{5,6}.

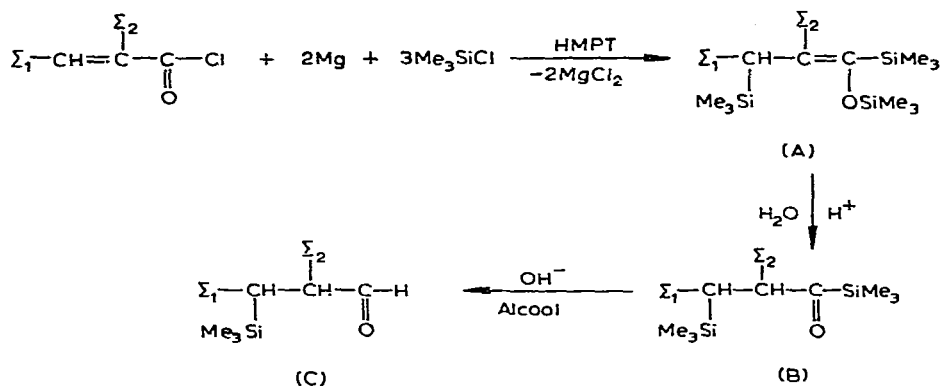
Tous ces modes de synthèse, repris dans une mise au point complète de A. G. Brook^{7a}, exigent soit une mise en oeuvre difficile, soit plusieurs étapes pour atteindre les α -silylcétones à partir de produits courants.

Pour notre part nous avons, pour les α -silylcétones aromatiques, réalisé une préparation directe à partir des esters⁸.

Dans le cadre de notre étude de la silylation de composés α -éthyléniques⁹⁻¹⁴ nous avons étendu notre travail aux chlorures d'acides α -éthyléniques. L'atome de chlore intervenant dans la réaction, nous avons obtenu des α -silylcétones par un procédé simple et original.

II. RÉSULTATS

Nous avons ainsi effectué les réactions suivantes :



Trois chlorures d'acides ont été étudiés : (1) avec $\Sigma_1 = \text{Ph}$, $\Sigma_2 = \text{H}$ (chlorure de cinnamoyl) les trois produits synthétisés (A), (B) et (C) seront désignés respectivement par (I), (II) et (III) ; (2) avec $\Sigma_1 = \text{H}$, $\Sigma_2 = \text{Me}$ (chlorure de méthacryloyl) (A), (B) et (C) seront désignés respectivement par (IV), (V) et (VI) ; (3) avec $\Sigma_1 = \text{Me}$, $\Sigma_2 = \text{H}$ (chlorure de crotonoyl) (A), (B) et (C) seront désignés par (VII), (VIII) et (IX).

Les α -silylcétones (II), (V) et (VIII) ont été obtenues avec des rendements respectifs de 50, 65 et 30%. Ces composés sont stables mais peuvent donner facilement les aldéhydes correspondants (III), (VI) et (IX) par hydrolyse basique en milieu homogène. Il faut signaler que la plupart des produits siliciés obtenus (en particulier les α -silylcétones) sont nouveaux. Signalons toutefois que nous avons précédemment obtenu (III) par silylation de l'aldéhyde cinnamique¹⁰.

III. DISCUSSION

On peut ici distinguer deux types de silylation différents : (a) addition-1,4 de

deux groupes SiMe_3 [réaction (1)]; (b) Substitution de l'atome de chlore par un groupe SiMe_3 [réaction (2)].

Comme nous n'avons identifié ni $-\text{CH}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{SiMe}_3$, ni $-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{Cl}$, il ne

nous est pas possible de préjuger laquelle de ces réactions s'effectue en premier.

De plus, l'objet de ce travail étant la C-silylation de chlorures d'acides α -éthyléniques, nous n'avons pas comme lors de nos précédents travaux^{9-12,14} recherché la présence de dérivés de duplication réductrice qui présentaient ici pour nous peu d'intérêt: toutefois il est vraisemblable que de tels composés se forment aussi.

Pour interpréter nos résultats nous pouvons ici reprendre le mécanisme que nous avons retenu lors de la silylation des amides α -éthyléniques¹⁴; outre l'effet du groupe Ph, nous pouvons comparer l'effet donneur + M du chlore ou + I du groupe SiMe_3 [si la réaction (2) précède (1)] à l'effet donneur de l'azote des amides α -éthyléniques qui favorise la disilylation-1,4 au détriment de la duplication réductrice, du fait de l'augmentation de la conjugaison.

IV. PARTIE EXPÉRIMENTALE

(i) Silylation du chlorure de cinnamoyle

Dans un ballon de Grignard à quatre tubulures muni d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 7.3 g (0.3 at.-g) de magnésium, 100 ml d'HMPT et 65 g (0.6 mole) de triméthylchlorosilane. Nous ajoutons alors, goutte à goutte, avec agitation, 16.6 g (0.1 mole) de chlorure de cinnamoyle dissous dans 50 ml d'HMPT. L'addition étant fortement exothermique la coulée est réglée en refroidissant le milieu réactionnel par un bain d'eau, de façon à maintenir une température inférieure à 40° (durée de la coulée: 3 h environ). L'addition terminée, le mélange est ensuite agité sans chauffer durant une demi-heure puis porté à 60° durant 10 h afin de parfaire la réaction. Après refroidissement et dilution dans 400 ml d'éther, le milieu est hydrolysé par de l'eau glacée, la phase étherée lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur Na_2SO_4 et l'éther éliminé.

Par distillation sous pression réduite nous isolons environ 1,5 g de (III) $\text{Éb}_2 = 110^\circ$, une deuxième fraction $\text{Éb}_2 = 125^\circ$, contenant environ 7 g de l' α -silylcétone (II) et 8 g du composé trisilicié (I) $\text{Éb}_2 = 130^\circ$.

Le rendement global de l'opération est de 55% environ. Les produits (I), (II) et (III) ont été purifiés par chromatographie préparative (Appareil Carlo-Erba, modèle P, colonnes Carbowax 20 M à 25% sur chromosorb P (de 2 m de longueur).

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Hewlett-Packard F et M, avec les mêmes colonnes carbowax, ou des colonnes silicones SE 30 à 25% sur célite.

Préparation de (II) à partir de (I)

Le produit trisilicié est hydrolysé à température ambiante, dans l'alcool éthylique en présence d'eau et de quelques ml d'acide chlorhydrique concentré de manière à opérer à pH = 1. Après 24 h, le mélange est neutralisé et l'alcool éliminé sous vide. Après extraction à l'éther, la phase organique est à nouveau lavée, séchée et

distillée, (I) donne à peu près quantitativement (II) qui est isolé pur par distillation ($Eb_2 = 125^\circ$).

Préparation de (III) à partir de (II)

Le composé (II) a été hydrolysé, en milieu homogène dans l'alcool avec quelques ml de potasse alcoolique. Au bout de 36 h, le mélange est neutralisé et l'alcool éliminé. Après extraction à l'éther, la phase organique est à nouveau lavée, séchée et distillée. Nous avons obtenu (III) par distillation avec un rendement d'environ 80% à partir de (II).

(ii) *Silylation du chlorure de méthacryloyle*

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons obtenu un mélange de (IV), (V) et (VI), surtout constitué de (V) et (VI) avec un rendement global de 75%. (IV) peut être obtenu pur, comme (I), par chromatographie préparative; il est hydrolysé en (V) en milieu acide, (V) donnant (VI) par hydrolyse basique en milieu homogène. Nous avons ainsi isolé, par distillation (V) et (VI) avec des rendements voisins de 70% par rapport au chlorure d'acide engagé. Signalons que (VI) était déjà connu¹⁵.

(iii) *Silylation du chlorure de crotonoyl*

Dans les mêmes conditions nous obtenons (VII) [purifiable comme (I) par chromatographie préparative], (VIII) (rendement 35% par rapport au chlorure de crotonoyl engagé) et (IX) obtenu par hydrolyse de (VIII) avec un rendement supérieur à 80%, ces derniers étant isolables par distillation fractionnée.

(iv) *Identification des produits obtenus*

Les produits obtenus ont été identifiés par microanalyse (cf. Tableau 1 qui donne, en outre, les points d'ébullition obtenus et rappelle les rendements) et par voie physicochimique.

Ainsi nos composés ont été caractérisés:

(1) Par IR, au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 457 à double faisceau, le produit étant déposé en film entre deux plaques de NaCl.

Nous donnons ici la fréquence d'absorption $\nu(C=O)$ des α -silylcétones et des aldéhydes préparés:

	(II)	(III)	(V)	(VI)	(VIII)	(IX)
$\nu(C=O)$ (cm^{-1})	1650	1728	1642	1728	1648	1720

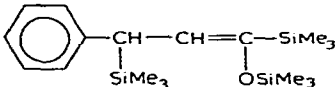
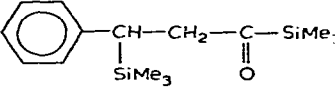
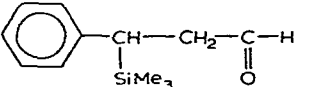
Il faut remarquer, une fois encore que la présence de $SiMe_3$ sur le carbone du $>C=O$ abaisse considérablement la fréquence d'absorption $\nu(C=O)$ et que la présence d'un groupe $SiMe_3$ en β du carbonyle a peu d'effet, en IR, sur le groupe $C=O$.

(2) Par RMN (à l'aide d'un appareil Varian A-60, les produits étant mis en solution dans CCl_4). Les spectres RMN des produits préparés sont en accord avec les formules proposées et en particulier: (a) les aldéhydes possèdent un signal correspondant aux protons du groupe $SiMe_3$; (b) les α -silylcétones possèdent deux signaux correspondant aux protons des deux groupes $SiMe_3$; (c) le composé (VII) possède trois signaux correspondant aux protons des trois groupes $SiMe_3$.

TABLEAU 1

SILYLATION DE CHLORURES D'ACIDES α -ETHYLENIQUES

Rendements obtenus, constantes physiques et microanalyses des produits préparés.

Produits obtenus	Rdt. (%)	Éb(°)	Microanalyse : trouvé (%)		
			(calculé) (%)		
			C	H	Si
 <chem>Cc1ccc(cc1)C(Si(C)(C)C)=C(Si(C)(C)C)C(Si(C)(C)C)</chem> (I)	55 ^a	Éb ₂ = 130°	62.53 (61.71)	9.63 (9.71)	23.25 (24.00)
 <chem>Cc1ccc(cc1)C(Si(C)(C)C)CC(=O)C(Si(C)(C)C)</chem> (II)	50	Éb ₂ = 125°	64.49 (64.74)	9.27 (9.35)	20.03 (20.14)
 <chem>Cc1ccc(cc1)C(Si(C)(C)C)CC=O</chem> (III)	45 ^b	Éb ₂ = 110°	70.07 (69.90)	9.06 (8.73)	12.47 (13.59)
<chem>C[Si](C)(C)CC(C)C=C[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)C</chem> (IV)	75 ^a	Éb ₂₅ = 125°	54.49 (54.16)	11.16 (11.11)	29.02 (29.16)
<i>cis + trans</i> <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)C[Si](C)(C)C</chem> (V)	65	Éb ₂₅ = 110°	56.10 (55.55)	11.32 (11.11)	25.02 (25.92)
<chem>C[Si](C)(C)CC(C)C=O</chem> (VI)	65 ^b	Éb ₂₅ = 95°	58.08 (58.33)	10.82 (11.11)	19.37 (19.44)
<chem>C[Si](C)(C)C=C[Si](C)(C)C</chem> (VII)	40 ^a	Éb ₂₅ = 120°	54.92 (54.16)	11.03 (11.11)	29.02 (29.16)
<i>cis + trans</i> <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)C[Si](C)(C)C</chem> (VIII)	30	Éb ₂₅ = 105°	56.06 (55.55)	10.96 (11.11)	25.50 (25.92)
<chem>C[Si](C)(C)CC(C)C=O</chem> (IX)	30 ^b	Éb ₂₅ = 90°	57.61 (58.33)	10.85 (11.11)	18.98 (19.44)

^a Le rendement indiqué ici est le rendement global; une partie de (I), (IV) et (VII) est hydrolysée au cours de l'extraction. ^b Les rendements calculés pour ces aldéhydes tiennent compte de l'aldéhyde obtenu lors de la première distillation du mélange et de l'aldéhyde formé à partir de l' α -silylcétone par hydrolyse ultérieure.

En ce qui concerne les énoxysilanes (I) et (IV), ils possèdent bien en intensités relatives, 27 protons correspondant aux trois groupes SiMe₃. Toutefois nous observons seulement dans cette région deux signaux dont l'un a une intensité double de l'autre, les protons de deux des groupes SiMe₃ ayant le même déplacement chimique.

(3) Par spectrométrie de masse (appareil AEI, modèle MS 12) où, en plus de nombreux pics de fragmentation, nous avons observé pour les différents dérivés l'existence du "pic moléculaire" (signal correspondant à la masse moléculaire).

V. CONCLUSION

La facilité de mise en oeuvre de cette méthode de silylation devrait permettre l'accès à des α -silylcétones aliphatiques et aux aldéhydes siliciés en β du groupe carbonyle: l'intérêt de ce travail se situe donc essentiellement dans la préparation selon un processus simple et original de composés organosiliciques fonctionnels inconnus ou difficiles à obtenir par d'autres voies. Nous nous proposons d'étendre cette méthode à d'autres cas (avec en particulier d'autres chlorosilanes ou d'autres dérivés organométalliques halogénés). Une fois de plus le système $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ se révèle un remarquable agent de synthèse organosilicique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. G. Brook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4373.
 - 2 A. G. Brook et G. J. D. Peddle, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2351.
A. G. Brook, G. E. Legrow et R. Kivisikk, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1175.
 - 3a D. Wittenberg et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4529; b. *ibid.*, 80 (1958) 5933.
 - 4 A. G. Brook et J. B. Pierce, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2566.
A. G. Brook et G. J. D. Peddle, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 105.
S. J. Ferguson, Thèse M.Sc., Université de Toronto, 1966.
 - 5 A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones et N. R. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 431.
 - 6 E. J. Corey, D. Seebach et R. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.
 - 7a A. G. Brook, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 95; b. *ibid.*, 7 (1968) 106 (travaux de H. Gilman *et al.*).
 - 8 J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
 - 9 R. Calas et J. Dunoguès, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 270 (1970) 554.
 - 10 R. Calas, J. Dunoguès et M. Bolourtchian, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
 - 11 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 269.
 - 12 J.-P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 279.
 - 13 M. Bolourtchian, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 303.
 - 14 M. Bolourtchian, P. Bourgeois, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 139.
 - 15 C.A. Burkhard et D. Hurd, *Brevet américain* 2588083 (4/3/1952), *cf. Chem. Abstr.*, 46 (1952) 9120i.
- J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)