

Preliminary communication

Silylation partielle de dérivés *gem*-polychlorés

J. DUNOGUÈS, R. CALAS, J. MALZAC, N. DUFFAUT et C. BIRAN (avec la collaboration technique de P. LAPOUYADE)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33 - Talence (France)

(Reçu le 21 décembre 1970)

INTRODUCTION

La silylation totale de dérivés *gem*-polyhalogénés a été effectuée dans de bonnes conditions. Ainsi, même à partir de CCl_4 ou HCCl_3 a-t-on pu la réaliser par voie organométallique¹.

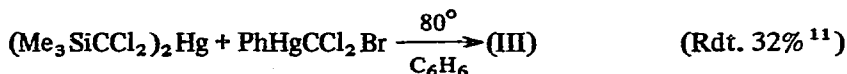
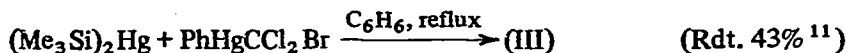
Par contre la silylation partielle directe de tels dérivés s'est toujours avérée beaucoup plus délicate. Ainsi la préparation de $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ (I) (à partir de CCl_4 ou HCCl_3 et Me_3SiCl) et de $\text{MeCCl}_2\text{SiMe}_3$ (II) (à partir de MeCHCl_2 ou MeCCl_3) n'a-t-elle pu être réalisée qu'à très basse température².

La voie organomagnésienne donnant de mauvais résultats³, il fallait passer par des intermédiaires du type CCl_3Li ou MeCCl_2Li qui ne peuvent être obtenus qu'à des températures inférieures à -110° ⁴. Comme Pant et Bamford², Seyferth et coll.⁵ qui ont effectué de nombreuses silylations partielles directes ont également opéré à très basse température pour préparer des composés tels que $\text{MeCCl}_2\text{SiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$, etc.

D'autres méthodes ont également été proposées pour préparer (I), (II) ou $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ (III):



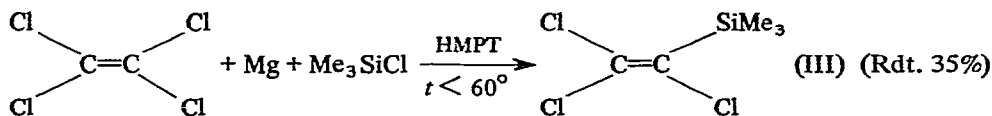
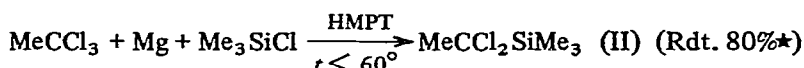
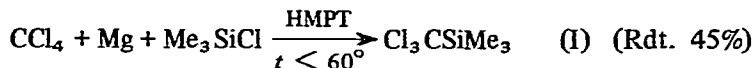
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiCl}_3)\text{Cl}$ (IIIA) $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}}$ (III)⁹ avec un bon rendement, mais ici c'est la préparation de (IIIA) qui est délicate; bien que plusieurs méthodes aient été proposées^{9,10} il semble que l'action de HSiCl_3 sur C_2Cl_4 soit celle qui ait donné le meilleur résultat (Rdt. 12 à 14% dans les meilleurs cas)⁹.



Ces quelques exemples illustrent les difficultés rencontrées pour effectuer la silylation partielle de dérivés *gem*-polychlorés.

La méthode que nous proposons permet de préparer (I), (II) et (III) dans des conditions de température aisément accessibles et avec des rendements satisfaisants (ces rendements seront vraisemblablement améliorés après mise au point). Elle paraît permettre d'une manière générale la silylation partielle de dérivés *gem*-polychlorés. Elle consiste à faire réagir le triméthylchlorosilane sur des dérivés *gem*-polyhalogénés en présence de magnésium et d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT).

Nous avons ainsi réalisé les réactions suivantes:



Quelques essais préliminaires effectués avec CHCl_3 et CH_2Cl_2 ont permis de montrer que l'hydrogène participe à la réaction: $\dot{\text{C}}\text{HCl}_3$, par exemple, donne $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ et aussi, vraisemblablement, $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$.

REMARQUES

(1) L'HMPT paraît ici jouer le rôle d'agent de solvatation et non de solvant puisque, comme il est indiqué ci-après, il est introduit peu à peu dans le milieu réactionnel. Le chlorure de magnésium se complexé avec l'HMPT.

(2) La méthode n'a été jusqu'ici appliquée qu'à la monosilylation de dérivés chlorés. Les travaux se poursuivent en vue de son extension, à la mono- ou poly-silylation partielle de divers composés halogénés (chlorés, bromés ou iodés).

(3) Il sera intéressant d'étudier divers halogénosilanes (mono- ou poly-halogéno-silanes ou -siloxanes, bis(dialkylchlorosilyl)- α, ω alcanes etc.) et d'essayer de généraliser la méthode aux dérivés halogénés d'autres éléments que le silicium (métaux de la colonne IV B, phosphore etc.) en faisant varier le solvant.

* Cette réaction est la seule qui ait été mise au point, ce qui peut expliquer le rendement élevé.

MODE OPERATOIRE

Préparation de MeCCl₂SiMe₃ (II)

Dans un ballon muni d'une gaine thermométrique, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 4.3 g (0.18 at-g) de magnésium en poudre, 43.4 g (0.3M) de trichloro-1,1,1 éthane et 16.3 g (0.15M) de triméthylchlorosilane. Nous ajoutons ensuite goutte à goutte et avec agitation 60 g (environ 0.34 M) d'HMPT, la réaction étant fortement exothermique l'addition est réglée de manière à maintenir une température inférieure à 60°★★. (Durée de la coulée entre 2 et 3 h). L'addition terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 50° durant 15 h supplémentaires. Après refroidissement, le milieu réactionnel dilué dans 200 ml d'éther est hydrolysé par de l'eau glacée chlorhydrique, la phase étherée lavée jusqu'à neutralité et séchée. Un dosage en chromatographie en phase gazeuse (colonnes silicones SE30 à 25% sur célite) indique que le produit contient 20.5 g (Rdt. 80% par rapport à Me₃SiCl engagée) de (II). Après élimination de l'éther nous recueillons, outre MeCCl₃ n'ayant pas réagi et de très faibles quantités de Me₆Si₂O, 16.6 g de (II) (65%) isolé par sublimation (F méthanol: 120–122°). (II) a été identifié par IR, RMN, spectrométrie de masse et microanalyse. Trouvé: C, 34.80; H, 7.14; Cl, 41.62; Si, 16.08. C₅H₁₂Cl₂Si calc. C, 35.09; H, 7.02; Cl, 41.52; Si, 16.37%.

Ce composé sublime très facilement et doit être conservé dans un récipient étanche.

Autres produits

Cl₂C=C(SiMe₃)Cl (III) a été préparé selon cette méthode avec un rendement de 35% par rapport à Me₃SiCl engagé.

Dans le cas de Cl₃CSiMe₃ (Rdt. 45%) la réaction, encore plus brutale, s'amorce parfois au bout d'un certain temps de latence (ce qui peut aussi se produire dans les autres cas). Ici encore il est extrêmement important d'éviter tout noircissement du milieu réactionnel.

(I) et (III) ont été identifiés par microanalyse, IR, RMN et spectrométrie de masse. Il faut notamment souligner que (III) possède en IR une forte bande d'absorption de fréquence exceptionnellement basse ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1545 cm⁻¹), qui avait été précédemment signalée⁹. Ce phénomène est probablement dû à une conjugaison ($p \rightarrow d$) π du fait de la présence de l'atome de silicium en α de la double liaison, les électrons p des atomes de chlore participant eux aussi à cette conjugaison.

★★Il est nécessaire d'éviter le noircissement du milieu réactionnel pour obtenir le produit attendu avec un rendement convenable. Lorsque le milieu a tendance à devenir plus foncé, il faut opérer à température plus basse.

CONCLUSION

La méthode décrite ici permet de réaliser simplement la silylation partielle de dérivés halogénés dont certains paraissent susceptibles d'engendrer des carbènes. Il semble que cette méthode puisse être étendue à de nombreux cas.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.L. Merker et M.J. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2243; *J. Organometal. Chem.*, 29 (1964) 953; *J. Org. Chem.*, 4 (1965) 98; Sheng-Lieh Liu et Ming-Ming Ma, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 89.
- 2 B.C. Pant et W.R. Bamford, *Brevet anglais 1.166.460* (le 21 novembre 1966).
W.R. Bamford et B.C. Pant, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 1470.
- 3 R.L. Merker et M.J. Scott, travaux non publiés, 1966.
- 4 W.T. Miller Jr. et D.M. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2089;
G. Köbrich, K. Flory et W. Drischel, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 536;
D.F. Hoeg, D.L. Lusk et A.L. Crumbliss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4147;
G. Köbrich et H. Trap, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 689;
G. Köbrich, K. Flory et R.H. Fischer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1793.
- 5 D. Seyferth, F.M. Armbrrecht Jr. et E.M. Hanson, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P25;
D. Seyferth, R.L. Lambert Jr. et E.M. Hanson, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 647;
D. Seyferth, E.M. Hanson et F.M. Armbrrecht Jr., *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 361.
- 6 J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 824.
- 7 K. Shiino et M. Kumada, *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.*, 2 (1960) 128; cf. *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 25732b.
- 8 R. Müller et S. Reichel, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 793.
- 9 E.T. Macbee, C.W. Roberts et G.W.R. Puerckhauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2326;
G.W.R. Puerckhauer, *Diss. Abstr.*, 17 (1957) 40.
- 10 Midland Silicones Ltd., *Brevet anglais 737 963* (le 5 octobre 1955);
R. Muller et H. Beyer, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1957;
Z. Šir et R. Komers, *Chem. Listy (Tchécoslovaquie)*, 50 (1956) 162;
E.A. Chernyshew, V.F. Mironov et A.D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1960) 2147.
- 11 D. Seyferth, E.M. Hanson et R.J. Cross, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 33.
- 12 D. Seyferth et E.M. Hanson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2438

J. Organometal. Chem., 27 (1971) C1-C4