

Preliminary communication

ADDITION D'HYDROCARBURES SILICIÉS POSSEDANT UNE LIAISON Si—C ACTIVEE A DES COMPOSES CARBONYLES α -CHLORES

RAYMOND CALAS, JACQUES DUNOGUES, GERARD DELERIS et FRANÇOISE PISCIOTTI

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 5 février 1974)

Summary

In the presence of a Lewis acid catalyst, silylated hydrocarbons having an activated Si—C bond (allyl- ethynyl-, phenylsilanes, etc.) add to chloral or chloracetone; this reaction type is original in these series.

Les hydrocarbures siliciés possédant une liaison Si—C activée (allyl-, vinyl-, éthylnyl- et arylsilanes) donnent des réactions de substitution avec les réactifs électrophiles.

Par contre, les réactions d'addition de tels hydrocarbures sont peu connues: l'addition de l'allyltriméthylsilane à l'acétylène dicarboxylate de méthyle a été décrite au Laboratoire par Servens et Pereyre [1], alors que d'autres composés à liaison Si—C activée, $C_6Cl_5SiMe_3$ (ou $C_6F_5SiMe_3$) [2] et $o-Me_3SiC_7H_4N$ [3], s'additionnent au benzaldéhyde. De plus il a été montré que des dérivés allyliques [4], propargyliques ou alléniques [5] de l'étain donnent des réactions d'addition avec divers substrats organiques.

Dans le cadre de nos recherches concernant la réactivité des hydrocarbures siliciés possédant une liaison Si—C activée, nous avons réussi à effectuer des réactions d'addition au chloral ou à la chloracétone en présence d'acides de Lewis ($GaCl_3$ ou $AlCl_3$).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Mode opératoire

Le catalyseur ($GaCl_3$ 0.1 g) (avec la chloroacétone un essai effectué avec 0.5 g de $AlCl_3$ a également donné un résultat positif) est ajouté avec précaution au mélange équimolaire des réactifs; une violente réaction se produit en général. Le milieu est ensuite chauffé pendant 24 h au moyen d'un bain d'huile maintenu à 100—110°.

TABLEAU 1

Composé carbonylé	Hydrocarbure silicié	Alcoxy silane formé	Alcool obtenu	Rdt. de l'addition (%)
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	40
$\text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{Me}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	60
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph} \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}^a \\ \\ \text{OH} \end{array}$	60

^a Dans ce cas l'alcool obtenu est accompagné d'un composé carbonylé $\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{CHCl}_2$.

Après réaction, le milieu est hydrolysé par de l'eau glacée puis extrait à l'éther; la phase organique est distillée après neutralisation et séchage sur sulfate de sodium; on obtient un mélange d'alcool et d'alcoxysilane.

L'hydrolyse de l'alcoxysilane est complétée par traitement en milieu acide homogène (1/2 h au reflux du méthanol additionné d'une goutte d'acide chlorhydrique et d'un peu d'eau). Après élimination de l'alcool sous vide, neutralisation, extraction à l'éther, lavage et séchage de la phase étherée, l'alcool est isolé par distillation.

Les produits obtenus ont été identifiés par voie physico-chimique.

Remarque. Une tentative d'addition de Ph-SiMe_3 au chloral dans les conditions décrites précédemment n'ayant pas donné de résultat positif, nous avons opéré en ajoutant lentement, avec agitation, le mélange équimolaire des réactifs à une quantité de AlCl_3 (en suspension dans CH_2Cl_2) légèrement supérieure à la quantité stoechiométrique et en maintenant la température du milieu vers $20-25^\circ$.

Après hydrolyse, extraction et distillation, nous avons obtenu non pas le mélange d'alcool et d'alcoxysilane attendu mais le dérivé chloré correspondant, ClPhCHCl_3 , avec un rendement de 35%.

L'obtention de ce composé peut s'expliquer par l'action du chlorure d'aluminium sur l'alcoxysilane benzylique formé dans un stade intermédiaire.

Cette étude préliminaire met en évidence la possibilité d'effectuer selon un mode opératoire simple des réactions d'addition d'hydrocarbures siliciés à liaison Si-C activée à certains composés carbonylés et nous envisageons son extension à d'autres dérivés insaturés.

Ces réactions peuvent présenter un intérêt pratique lorsque la condensation des organomagnésiens correspondant aux hydrocarbures siliciés ne donne pas de bons résultats ou lorsque ces hydrocarbures peuvent être facilement obtenus autrement qu'à partir des magnésiens correspondants. L'extension de ces résultats aux hydrocarbures polysiliciés possédant plusieurs liaisons Si-C activées devrait conduire à des applications synthétiques.

Bibliographie

- 1 C. Servens et M. Pereyre, C. Servens, Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux (1972) p. 21.
- 2 A.F. Webb, D.S. Sethi et H. Gilman, J. Organometal. Chem., 21 (1970) P61.
- 3 F.H. Pinkerton et S.F. Thames, J. Heterocycl. Chem., 6 (1969) 433.
- 4 K. König et W.P. Neumann, Tetrahedron Letters, (1967) 495.
C.W. Fong et W. Kitching, J. Organometal. Chem., 22 (1970) 95; 107.
- 5 C. Servens et M. Pereyre, *ibid.*, 26 (1971) C4, *id.*, *ibid.*, 35 (1972) C21.
5 Minh Le Quan et G. Guillermin, *ibid.*, 54 (1973) 153.