

Preliminary communication

SYNTHESE REGIOSELECTIVE DE TRISENOXYSILANES

CHRISTOPHE ROCHIN, ODILE BABOT, FRANÇOISE MOULINES et
 FRANÇOISE DUBOUDIN

*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (LA 35),
 Université de Bordeaux I 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cedex (France)*

(Reçu le 13 juin 1984)

Summary

Thermodynamic tri-enoxysilanes are regiospecifically generated by a new, easy and very effective method, based on the generation in situ of methylsilyl tri-iodide. These derivatives show promising reactivity.

Les énoxysilanes sont des synthons très utilisés en chimie organique [1]. Leur importance n'a cessé de croître durant ces dernières années. Il nous est apparu intéressant d'augmenter le rapport "pôle actif"/silicium afin de diminuer le coût de revient des produits qu'ils servent à synthétiser. De ce fait, nous nous sommes intéressés à la préparation de trisénoxysilanes. Seuls, ceux dérivant de l'acétone, de l'acétophénone et de l'isobutyraldéhyde ont déjà été brevetés [2—4], leur préparation nécessite de longues durées de réaction (16 à 22 h) et des températures élevées. Compte tenu des résultats acquis au laboratoire [5,6], nous présentons une nouvelle synthèse de trisénoxysilanes, rapide, facile à mettre en oeuvre et utilisant des réactifs peu coûteux, dont la régiosélectivité est très forte-ment en faveur des isomères dits "thermodynamiques".

Ainsi nous utilisons "MeSiI₃" in situ [7—9] beaucoup plus réactif que son homologue chloré. Celui-ci est préparé à partir de MeSiCl₃/NaI, en présence d'une amine tertiaire, triéthylamine ou pyridine. En faisant réagir à 60 ou 80°C le tri-chlorométhylsilane (8 mmol) sur le mélange cétone ou aldéhyde énolisable (16 mmol), triéthylamine (30 mmol), iodure de sodium (30 mmol) dans 30 ml d'acétonitrile anhydre, nous obtenons la transformation totale du dérivé car-bonylé en trisénoxysilane correspondant. L'évolution de la réaction est suivie par spectroscopie IR et RMN ¹H.

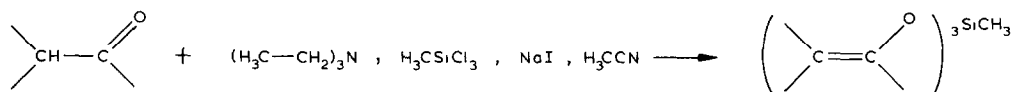
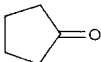
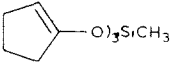
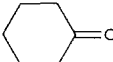
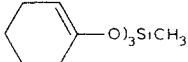
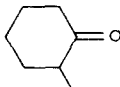
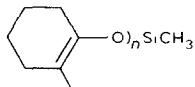
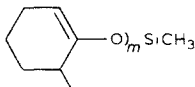


TABLEAU 1

 TRISÉNOXYSILANES DE CÉTONES ET D'ALDÉHYDES ÉNOLISABLES
 (Réactifs: $\text{MeSiCl}_3/\text{NaI}, \text{Et}_3\text{N}$)

Dérivés carbonylés	Trisénoxysilanes	% des isomères	<i>t</i> (min)	θ (°C)	Rdt. (%)
I H_3CCOCH_3	Ia $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_3\text{SiCH}_3$		15	80	36 ^b
II $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	IIa $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CCH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_3\text{SiCH}_3$	73 Z/27 E	30	60	30 ^b
III 	III a 		60	60	60
IV 	IV a 		15	60	80
V $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_3$	Va $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CCH}_3$ ^a $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_n\text{SiCH}_3$	82, 78 Z/22 E	60	60	88
	Vb $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_m\text{SiCH}_3$	18			
VI $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCOCH}_3$	VIa $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CCH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_n\text{SiCH}_3$	75	90	60	83
	VIb $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHC}=\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_m\text{SiCH}_3$	25			
VII $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$	VIIa $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}=\text{CCH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_n\text{SiCH}_3$	65, 72 Z/28 E	90	60	80
	VIIb $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_m\text{SiCH}_3$	35			
VIII 	VIII a 	95	60	60	80
	VIII b 	5			
IX $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCHO}$	IX $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}_3\text{SiCH}_3$		30	20	82

^a L'existence de différents régio- et stéréoisomères ne nous permet pas d'écrire la formule exacte des trisénoxysilanes. Cependant, il est possible d'indiquer globalement les pourcentages des régio- et stéréoisomères.

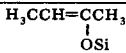
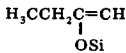
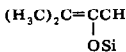
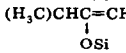
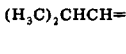
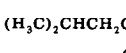
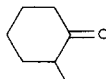
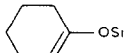
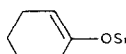
^b Le faible rendement noté pour ces dérivés est lié à une difficulté d'extraction. Ils peuvent cependant être utilisés in situ.

Compte tenu de la relative fragilité de ces composés, l'extraction est réalisée dès la fin de la réaction à l'aide de pentane anhydre.

Dans les Tableaux 1 et 2 sont rassemblés les résultats obtenus. Les nouveaux produits ont les caractéristiques spectrales IR $\nu(\text{C}=\text{C})$; RMN ^1H suivantes: Ia: 1645; 4.27 (3H), 0.34 (3H, s). IIa-Z: 1680; 4.43 (m), 1.5 (d), 0.24 (3H, s). IIa-E: 1680; 4.73 (m), 1.5 (d), 0.24 (3H, s). IIIa: 1640; 4.9 (3H, m), 0.56 (3H, s). IVa:

TABLEAU 2

CÉTONES DISSYMMÉTRIQUES: INFLUENCE DE L'AMINE TERTIAIRE ET DU DÉRIVÉ SILICIÉ SUR LA RÉGIO- ET STÉRÉOSÉLECTIVITÉ^a

Cétones	Enoxysilanes		% des isomères obtenus avec				
			MeSiCl ₃ / Et ₃ N	MeSiCl ₃ / Pyridine	Rdt. (%)	Me ₃ SiCl/ Et ₃ N	Rdt. (%)
H ₃ CCH ₂ COCH ₃	Va		82, 78 Z/22 E	97, 71 Z/29 E	80	65, 100 Z	92
	Vb		18	3		35	
(H ₃ C) ₂ CHCOCH ₃	VIa		75	98	89	20	80
	VIb		25	2		80	
(H ₃ C) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	VIIa		65, 72 Z/28 E	75, 67 Z/33 E	75	5, 100 Z	70
	VIIb		35	25		95	
	VIII a		95	97	70	90	80
	VIII b		5	3		10	

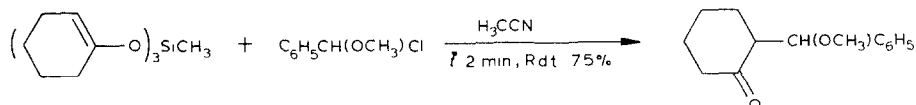
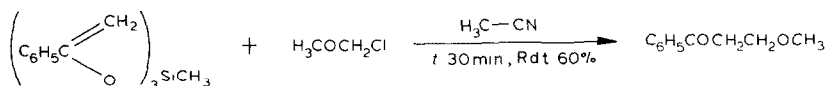
^a Les formules incomplètes ont pour but d'illustrer les régioisomères possibles et ne représentent pas la formule réelle des composés obtenus.

1680; 5 (3H, m), 0.2 (3H, s). Va-Z: 1700; 4.43 (q), 0.2 (3H, s). Va-E: 1700; 4.85 (q), 0.2 (3H, s). Vb: 1650; 4.2 (système AB), 0.46 (3H, s). VIa: 1700; 1.7 (s), 1.43 (s), 0.5 (3H, s). VIb: 1640; 4.1 (système AB), 0.2 (3H, s). VIIa-Z: 1685; 4.16 (d), 0.3 (3H, s). VIIa-E: 1685; 4.7 (d), 0.3 (3H, s). VIIb: 1645; 4.36 (système AB), 0.5 (3H, s). VIIa: 1695; 1.1 (s), 0.23 (3H, s). VIIb: 1670; 5.1 (m), 0.6 (3H, s). IXa: 1690; 6.13 (3H), 1.6 (18H, s), 0.23 (3H, s).

En utilisant la pyridine à la place de la triéthylamine, on observe pour les cétones dissymétriques (cétones V, VI, VII, VIII) une variation des pourcentages des régio- et stéréoisomères. En effet, on note d'une façon générale une régio-sélectivité en faveur de l'isomère "thermodynamique", renforcée par l'utilisation de la pyridine (cétone VI: 75% VIa + 25% VIb avec Et₃N et 98% VIa + 2% VIb avec la pyridine). On constate de plus une diminution de la régiosélectivité (cétone VII/VIIa Z/E = 72/28 avec Et₃N et Z/E = 60/40 avec la pyridine). La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus en utilisant pour réactifs Me₃SiCl/NaI, Et₃N [5] rapportés dans le Tableau 2 met en évidence pour les cétones VI et VII, une complémentarité de régiosélectivité (cétone VI: 75% VIa + 25% VIb avec MeSiCl₃ et 20% VIa + 80% VIb avec Me₃SiCl) accompagnée d'une perte de stéréosélectivité (cétone V: Va Z/E = 78/22 avec MeSiCl₃ et Z = 100% avec Me₃SiCl).

Cette méthode d'obtention des isomères "thermodynamiques" est tout à fait compétitive à celles publiées récemment pour les monoénosilanes [10,11], nécessitant des réactifs plus élaborés, coûteux et des temps de réaction plus longs.

La réactivité des trisénoxysilanes est comparable voire supérieure à celle des monoénoxysilanes. Par réaction avec les éthers α -chlorés, nous avons obtenus avec de bons rendements les β -cétéothers correspondants.



Bibliographie

- 1 P. Brownbridge, *Synthesis*, 1 (1983); 85 (1983).
- 2 T. Takago, T. Sato et H. Aaki, *Ger. Offen.* 2 335 569, 1974.
- 3 A. Okamoto, K. Kumitomo; *Jpn. Kokai Tokyo Koho*, 19201, 1980.
- 4 Société des Usines Rhône-Poulenc, *Brevet français* 1,436 568, 1964.
- 5 P. Cazeau, F. Moulines, O. Babot, F. Duboudin, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) C9.
- 6 Thèse de doctorat d'état de P. Cazeau (27 Février 1984), Bordeaux.
- 7 G.A. Olah, A. Hussain et A.K. Mehrotra, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3667.
- 8 G.A. Olah, A. Hussain, B.G. Balaram Gupta et S.C. Narang, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 20 (1980) 690.
- 9 G.A. Olah, A. Hussain, B.G. Balaram Gupta et S.C. Narang, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 705.
- 10 M.E. Kraft et R.A. Holton, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 1345.
- 11 E.I. Neghishi et K. Kumitomo, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 1341.