

Journal of Organometallic Chemistry, 91 (1975) 279–289
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CREATION DE LA LIAISON SILICIUM—CARBONE PAR SILYLATION REDUCTRICE DE COMPOSES FONCTIONNELS ALLYLIQUES ET BENZyliQUES; INFLUENCE DES GROUPES SiMe_3 SUR LA STABILISATION DES ANIONS

C. BIRAN, N. DUFFAUT, J. DUNOGUES et R. CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS no. 35, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 4 décembre 1974)

Summary

The $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ system reacts with several functional substituted benzylic or allylic compounds (alkoxysilanes, ethers, amines etc.) and leads to a reduction of the function with C-silylation. These reactions generally need catalysts (transition metal complexes), except with α -silylated or with trityl compounds, when stabilization of the intermediate carbanions, especially by the trimethylsilyl group, takes place.

Résumé

L'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ sur divers composés fonctionnels allyliques ou benzyliques (alcoxysilanes, éthers, amines etc.) conduit à une réduction de la fonction, avec C-silylation. Ces réactions nécessitent généralement l'emploi de catalyseurs, complexes de métaux de transition, sauf dans le cas des dérivés du triphénylméthane ou des composés α -siliciés, ce qui peut s'interpréter par la stabilisation des carbanions intermédiaires, respectivement par les groupes triphénylméthyle ou triméthylsilyle.

Introduction

Au cours de travaux antérieurs [1], nous avons montré que le système chlorosilane/magnésium/HMPT permettait la silylation réductrice d'alcools et d'éthers allyliques ou benzyliques, la réaction étant particulièrement facile lorsque les alcoxysilanes intermédiaires étaient α -siliciés.

Cette étude a été étendue à quelques nouveaux exemples d'alcools allyliques

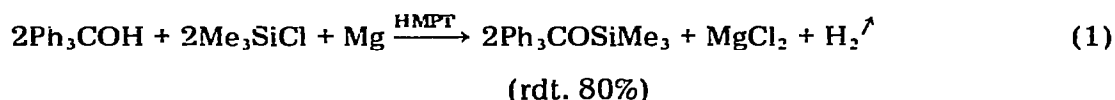
et benzyliques, ainsi qu'à un éther cyclique, le furanne. En série aliphatique saturée, la réduction n'intervient pas.

Dans cette note nous rapportons l'ensemble de ces réactions, pour lesquelles nous proposons également une interprétation. Dans la première partie nous signalons en outre une méthode nouvelle de synthèse des alcoxysilanes, particulièrement intéressante dans le cas des dérivés des alcools tertiaires aromatiques, difficiles à obtenir par une autre voie.

Résultats

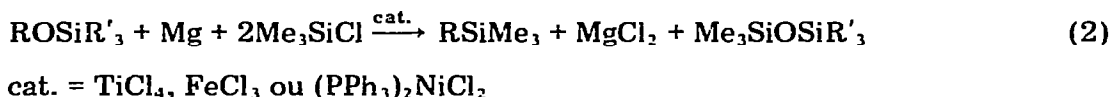
Préparation des alcoxysilanes

Le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ permet la préparation d'alcoxysilanes à partir des alcools avec de très bons rendements. La méthode, très générale, est particulièrement intéressante quand elle s'applique à la O-silylation des alcools tertiaires aromatiques, difficile à réaliser directement par d'autres voies; avec le triphénylcarbinol par exemple, la réaction est la suivante (éqn. 1):



Dans ce cas en effet la O-silylation par le chlorosilane en présence de base tertiaire (méthode classique d'obtention), n'a pas lieu [2]; ce composé n'avait pu jusqu'ici être préparé que difficilement [2, 29].

Silylation réductrice des alcoxysilanes ou des alcools



La réaction 2 appelle les remarques suivantes: les alcoxysilanes sont nécessairement allyliques ou benzyliques; l'emploi d'un catalyseur est nécessaire sauf lorsque l'alcoxysilane possède en outre un groupe SiMe_3 ou CPh_3 en α de la fonction; les rendements sont du même ordre quelque soit le catalyseur employé; et dans la plupart des cas, à côté du silane attendu, nous observons la formation de faibles quantités du carbure correspondant: diphénylméthane à partir du diphénylméthanol par exemple.

Lorsque la silylation réductrice n'a pas lieu (série aliphatique saturée), nous obtenons de l'hexaméthylidisilane avec de bons rendements.

En série benzylique

Les Tableaux 1 et 2 résument l'ensemble des résultats obtenus en série siliciée avec le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$.

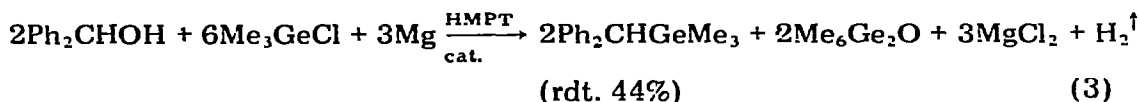
La silylation réductrice avec d'autres chlorosilanes n'a pas lieu dans d'aussi bonnes conditions: avec Ph_3SiCl par exemple le benzhydrol conduit essentiellement au diphénylméthane et à l'hexaphényldisiloxane.

TABLEAU 1
ALCOXYSILANES REDUITS EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR

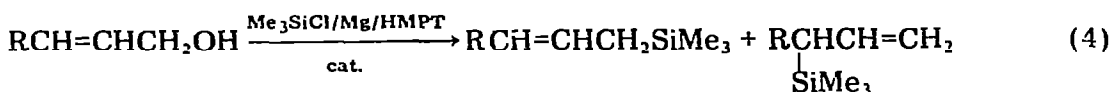
Alcoxysilanes	Silanes obtenus	Rendement (%)	Siloxanes
$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{Ph}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	95	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$
$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{PhHC} \\ \diagdown \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	$\text{PhHC}(\text{SiMe}_3)_2$	90	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$
$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{PhMeC} \\ \diagdown \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	$\text{PhMeC}(\text{SiMe}_3)_2$	91	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$
$\text{Ph}_3\text{COSiMe}_3^a$	$\text{Ph}_3\text{CSiMe}_3$	64	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$

^a A côté du triphénylméthyltriméthylsilane on obtient aussi 23% de triphénylméthane.

Application de ces résultats en série germaniée: le triméthylchlorogermane conduit à la germylation réductrice du benzhydrol selon éqn. 3.



En série allylique



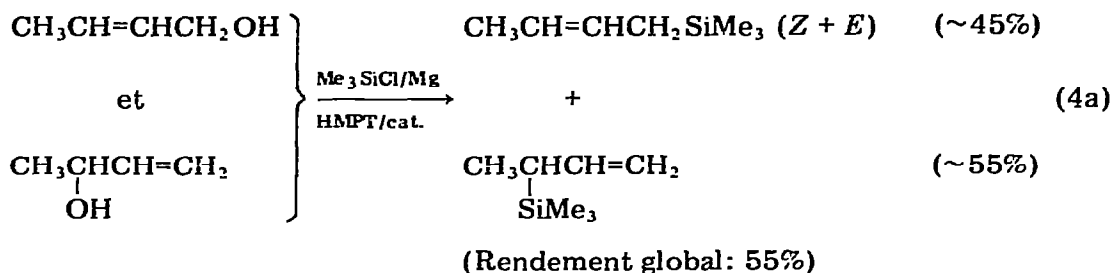
R = H, Me, Ph

TABLEAU 2
ALCOXYSILANES REDUITS EN PRESENCE DE CATALYSEUR

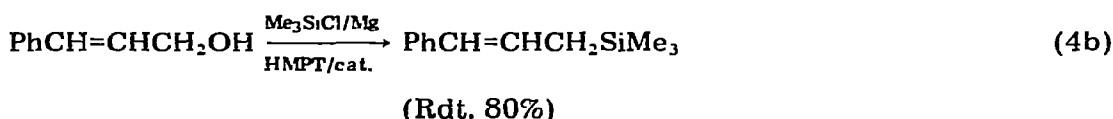
Alcools	Alcoxysilanes	Silanes obtenus	Rendement (%)	Siloxanes
Ph_2CHOH	$\text{Ph}_2\text{CHOSiMe}_3$	$\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$	92	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$
Ph_2CHOH	$\text{Ph}_2\text{CHOSiEt}_3$	$\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$	60	$\text{Me}_3\text{SiOSiEt}_3$
PhCH_2OH	$\text{PhCH}_2\text{OSiMe}_3$	$\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$	51	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$
	$(\text{PhCHOSiMe}_3)_2$	$(\text{PhCHSiMe}_3)_2^a$	93	$\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$

^a La réduction de cet alcoxysilane, préparé à partir du benzaldéhyde [4] est possible sans catalyseur mais est extrêmement lente. Le silane de réduction correspondant peut être obtenu par addition des groupes SiMe_3 au diphenyl-1,2 éthylène [5].

Avec $R = Me$, la transposition allylique a lieu et les deux buténols, primaire et secondaire, conduisent au même mélange des deux silanes correspondants (éqn. 4a). Le dérivé linéaire existe en outre sous forme *Z* et *E*:

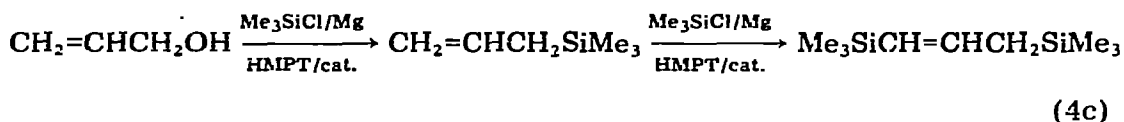


Avec $R = Ph$ (alcool cinnamique), la réaction (éqn. 4b) se fait sans transposition comme le prouve l'examen du spectre RMN. Le silane obtenu est cer-



tainement un mélange des isomères *Z* et *E*, mais la chromatographie en phase vapeur ne nous a pas permis de les séparer. Il avait été préparé par Roberts [6] à partir du chlorure de cinnamyle et de magnésium mais avec un rendement de 43% seulement.

Avec $R = H$, à côté de l'allyltriméthylsilane attendu (rdt. 63%), nous notons la formation de bis(triméthylsilyl-1,3)propène selon éqn. 4c, le rendement de la

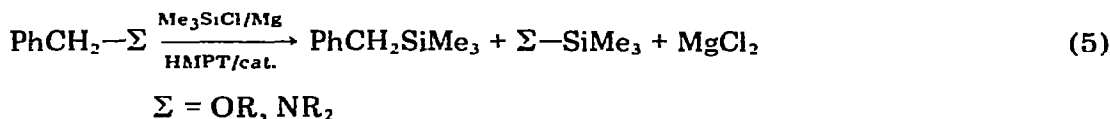


dernière réaction peut atteindre 58% [7].

Enfin, un essai réalisé avec l'hexadiène-2,4 ol-1 a montré que la réaction, complexe, conduisait essentiellement à des produits lourds. Cependant, par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse nous avons identifié le dérivé de silylation réductrice correspondant: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$.

Silylation réductrice d'autres composés benzyliques et allyliques

En série benzylique



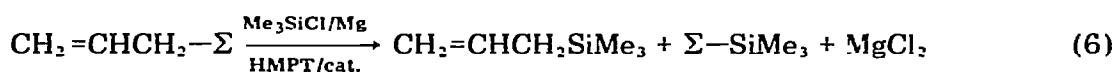
Le benzylsilane est obtenu (éqn. 5) avec un rendement de l'ordre de 60% quel que soit le produit de départ.

Le Tableau 3 rassemble les résultats concernant la réduction des éthers.

TABLEAU 3
LA REDUCTION DES ETHERS: RESULTATS

Ethers	Silanes obtenus	Rendement (%)	Alcoxysilanes ou siloxanes
PhCH ₂ OMe	PhCH ₂ SiMe ₃	64	MeOSiMe ₃
PhOCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ =CHCH ₂ SiMe ₃	50	PhOSiMe ₃
PhCH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	PhCH ₂ SiMe ₃ + CH ₂ =CHCH ₂ SiMe ₃	55 66	Me ₆ Si ₂ O

En série allylique



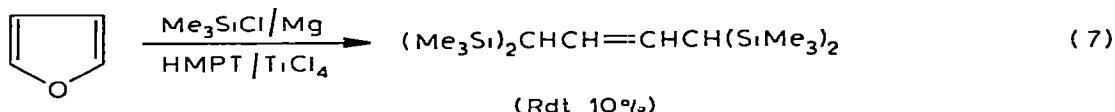
$\Sigma = \text{OR}, \text{OAr}$

L'allyltriméthylsilane est obtenu dans tous les cas avec un rendement de l'ordre de 50% (éqn. 6).

Remarques. Les dérivés cinnamiques donnent PhCH=CHCH₂SiMe₃. La réaction n'est donc pas accompagnée, ici encore, de transposition allylique.

Signalons enfin que d'autres dérivés fonctionnels peuvent être réduits dans les mêmes conditions [8].

Cas particulier du furanne. Avec le furanne nous avons obtenu un dérivé tétrasilicié cristallisé, selon éqn. 7.



L'obtention d'un tel dérivé, nouveau et dont la stéréochimie n'a pas été étudiée, suppose les réactions suivantes: ouverture du cycle, silylation réductrice et addition 1-4 au système diénique; nous ignorons dans quel ordre elles s'effectuent. Signalons qu'avec Li/THF les rendements sont encore plus faibles, de l'ordre de 5%.

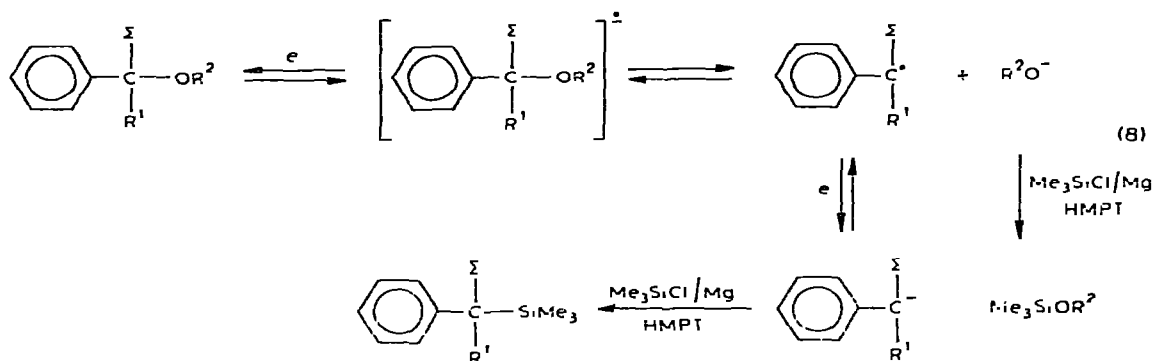
Discussion

L'étude de la réduction des éther-oxydes soit par Na/HMPT, soit par Li/THF, a conduit Normant et Cuvigny [9] d'une part et Eisch [10] d'autre part, à proposer, pour interpréter ces réactions, un mécanisme supposant la formation initiale d'un dianion. Ce dernier se scinderait ensuite en deux anions d'autant plus facilement que l'un d'entre eux est stabilisé par conjugaison. Les deux anions fixeraient enfin un proton pour donner, l'un le carbure, l'autre l'alcool correspondants.

L'analogie de nos résultats avec ceux de ces auteurs nous a fait supposer

dans un premier temps que nos réactions se déroulaient vraisemblablement selon un mécanisme comparable. Cependant, compte-tenu du fait que le magnésium dans l'HMPT ne donnerait pas de dianion [11], nous envisagerons plutôt la formation initiale d'un ion-radical. Celui-ci évoluerait vers un anion ou subirait une silylation directe par un radical $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$.

L'électron cédé par le magnésium serait transféré à la molécule donnant l'ion-radical correspondant. Celui-ci se scinderait ensuite en un anion et un radical lequel, dans le milieu riche en électrons où nous opérons, donnerait à son tour un anion qui subirait la silylation. Avec les dérivés benzyliques voir par exemple éqn. 8.



Avec les dérivés allyliques l'existence de l'anion $\text{RCH}=\text{CHCH}_2^- \leftrightarrow \text{R}\bar{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}_2$ réagissant préférentiellement sous la forme anionique primaire explique l'obtention des deux isomères de position.

Avec les dérivés cinnamiques, l'anion correspondant, $\text{PhCH}=\text{CHCH}_2^- \leftrightarrow \text{Ph}\bar{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}_2$, conduit exclusivement à la silylation en bout de chaîne, le produit final étant beaucoup plus stable dans ce cas.

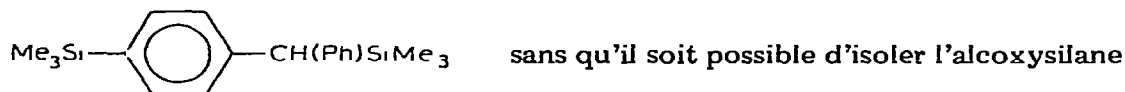
Les réactions de scission seraient favorisées par tout facteur ayant tendance à stabiliser le radical ou le carbanion. On comprend ainsi pourquoi les réactions de silylation réductrice ont lieu avec les dérivés benzyliques et allyliques dont les radicaux sont stabilisés par conjugaison et non avec les dérivés aliphatiques saturés. De la même façon, une stabilisation supplémentaire explique pourquoi les alcoxysilanes benzyliques α -siliciés sont plus réactifs que les composés non siliciés (usage d'un catalyseur inutile). Il a été montré en effet que les radicaux α -siliciés étaient plus stables que leurs homologues carbonés [12, 13].

D'autre part, de nombreux travaux [14-20 etc.] ont mis en évidence la remarquable stabilité des carbanions α -siliciés: en particulier Collier, Lappert et Truelock [16] ont montré que du point de vue de la stabilisation $\text{Me}_3\text{SiCH}_2^-$ est comparable à l'anion benzylique. L'origine de cette stabilisation serait à la fois stérique et électronique.

Dans le cas de la réduction de $\text{Ph}_3\text{COSiMe}_3$, la présence des trois groupes phényles rend le radical et l'anion suffisamment stables pour que la réaction ait lieu également sans catalyseur.

Remarques. Même lorsque le groupe SiMe_3 est porté par le noyau aromati-

que, la réduction a lieu sans catalyseur; ainsi en présence d'un excès du système Mg/THF, HMPT/Me₃SiCl la benzophénone conduit directement à



Nos résultats tendent même à montrer qu'un groupe SiMe₃ a un effet de stabilisation supérieur à celui d'un groupe phényle: en effet, alors que PhCH(SiMe₃)OSiMe₃ est réduit sans catalyseur, ce dernier est nécessaire avec Ph₂CHOSiMe₃.

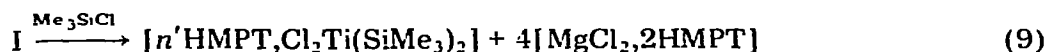
Rôle du catalyseur

Une étude plus approfondie du rôle catalytique des métaux de transition* dans la réduction des alcoxysilanes et dans la synthèse de silanes (R₃SiH) et de disilanes (R₆Si₂) est en cours. Elle est à rapprocher des travaux de divers auteurs [22-24] qui ont montré que le magnésium donne, avec les complexes TiCl₃, 3THF ou TiCl₄, 3THF, des composés d'insertion dans lesquels ce métal est sous forme Mg⁰ [22] et le titane sous forme titanium(II). Dans nos réactions nous pourrions donc supposer la formation initiale de tels complexes**. En présence de chlorosilane, ces derniers conduiraient, par élimination de MgCl₂, à un composé intermédiaire comportant une liaison Si-M (M étant un métal de transition) et dans lequel M serait dans un degré d'oxydation inférieur. Ce composé, très réducteur, réagirait sur l'ion-radical, le chlorosilane ou le solvant avec formation, respectivement, de liaisons C-Si, Si-Si ou Si-H et oxydation du métal de transition, régénérant ainsi le catalyseur.

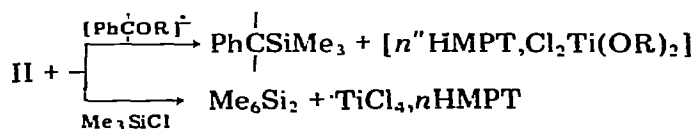
Un schéma tout à fait hypothétique et calqué sur la réactivité des complexes TiCl₄, 3THF [24] pourrait être éqn. 9.



(I)



(II)



* Seuls les dérivés des métaux de transition catalysent nos réactions. Les acides de Lewis tels que AlCl₃, ZnCl₂, etc. susceptibles cependant de se complexer à l'oxygène de l'alcoxysilane ne provoquent pas la silylation réductrice.

** Nous avons observé que TiCl₃ donne avec l'HMPT un complexe solide dont la solution dans ce même solvant dissout le magnésium.

Remarque. Nous pourrions également supposer une décomposition radicalaire de II libérant des radicaux $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$, ce qui serait à rapprocher de la décomposition thermique des complexes alkylés du nickel [25], formés dans une stade intermédiaire, lors de l'addition de réactifs de Grignard aux oléfines en présence de catalyseurs au nickel ou lors de l'activation catalytique de ces réactifs en série siliciée [26]. Dans un premier temps il y aurait réduction du métal à l'état de Ni^0 par suite de la décomposition des dérivés alkylés intermédiaires (L_2NiR_2), le plus souvent instables, avec formation de radicaux $\text{R}^\cdot$. Dans nos réactions nous pourrions supposer un mécanisme analogue (voir éqn. 10).



Les radicaux $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ pourraient soit se dupliquer, et nous expliquerions ainsi la formation de Me_6Si_2 en l'absence d'antagonistes ou lorsque l'alcoxysilane n'est pas réactif, soit attaquer la liaison C—O d'un alcoxysilane (éqn. 11).



Dans ce cas encore la réaction serait d'autant plus facile que le radical formé serait plus stable.

Partie expérimentale

Pour les deux types de réaction étudiés: synthèse des alcoxysilanes et silylation réductrice, le mode opératoire variant peu avec les différents essais, nous décrirons en détail un exemple dans chaque cas et signalerons seulement les variantes spécifiques des manipulations qui ne peuvent être réalisées selon le schéma général (éqn. 1 et éqn. 2).

Signaions enfin que la silylation réductrice des alcoxysilanes α -siliciés, en l'absence de catalyseur, a été précédemment décrite [27].

Synthèse d'alcoxysilanes

Préparation du (triphénylméthoxy)triméthylsilane

Le mélange des réactifs, [Ph_3COH , 13 g (0.05 mol); Me_3SiCl , 8.1 g (0.075 mol); Mg poudre, 0.5 g (0.02 at-g); HMPT, 40 g], est introduit dans un ballon de Grignard et agité à température ambiante pendant 30 min (un léger dégagement gazeux se produit); il est ensuite chauffé à 70-80°C. A chaud le dégagement gazeux s'intensifie. Lorsque tout le magnésium a disparu (au bout de 2 h environ) le chauffage est encore maintenu pendant 1 h. Le mélange est ensuite refroidi, puis hydrolysé par une solution saturée de NaHCO_3 destinée à neutraliser l'acide chlorhydrique formé lors de l'hydrolyse de l'excès de chlorosilane. Après extraction à l'éther et séchage sur Na_2SO_4 , on élimine l'éther et recueille un produit pâteux qui est dissous dans le pentane. La solution est éventuellement filtrée, puis refroidie à -70°C dans un bain d'acétone-carboglace. A cette température le (triphénylméthoxy)triméthylsilane est insoluble dans le pentane et précipite. Après essorage et lavage du précipité au pentane préalablement refroidi à -70°C on obtient 11.7 g (80%) de produit attendu; F. 51-52°C [2].

Spectre RMN. 1 doublet (9 H) à 0.12 ppm pour les protons des groupes SiMe_3 ; un massif complexe entre 6.77 et 7.34 ppm pour les protons aromatiques (15 H).

Préparation du benzopinacolate de triméthylsilyle

Elle s'effectue à partir du benzopinacol. Le mode opératoire est le même que dans le paragraphe précédent. Cependant la température du mélange réactionnel ne doit pas dépasser 40°C car, à une température plus élevée, peut intervenir une scission du pinacolate, suivie de la silylation des radicaux libres formés [27].

L'hydrolyse peut être conduite sans précautions particulières; l'alcoxysilane obtenu est insoluble dans la phase aqueuse; essoré et lavé au méthanol, il peut être cristallisé dans un mélange éther—pentane, F. 160°C. Ce produit est identique à celui préparé à partir de la benzophénone [4].

Préparation des autres alcoxysilanes

Avec les alcools primaires et secondaires, la réaction est très violente et l'alcool doit être introduit goutte à goutte dans le mélange $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$. Dans ces cas nous n'avons pas isolé les alcoxysilanes mais nous les avons préparés in situ en vue de leur réduction.

Silylation réductrice

Préparation des catalyseurs

TiCl_4 est le produit commercial; FeCl_3 est préparé à partir d'une solution de perchlorure de fer, par évaporation de l'eau puis traitement par SOCl_2 . L'excès de chlorure de thionyle est éliminé sous vide; $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ est préparé selon la méthode de Schroll [28] en mélangeant la phosphine et l'halogénure de nickel en solution butanolique.

Silylation réductrice de l'alcool benzylique

L'alcool benzylique 5.4 g (0.05 mol) dissous dans 20 ml d'HMPT est ajouté lentement au mélange Mg, 4.8 g (0.2 at-g), Me_3SiCl (0.2 mol), HMPT (40 ml). Une réaction violente se produit, accompagnée d'un dégagement gazeux abondant. Il est quelquefois nécessaire de refroidir par un bain d'eau glacée. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on introduit dans le mélange une goutte de tétrachlorure de titane (0.01 g environ). On chauffe alors à 110-120°C pendant 24 h. Après refroidissement le mélange est hydrolysé par de l'eau glacée, extrait à l'éther, neutralisé et séché. Par distillation, on recueille une fraction Eb. 85-90°C/25 mm. Une redistillation de cette fraction avec une colonne à bande tournante type Cadiot, donne 4.2 g (Rdt. 51%) de benzyltriméthylsilane pratiquement pur. Les spectres RMN et IR sont identiques à ceux d'un échantillon de benzyltriméthylsilane obtenu par une autre voie, $(\text{PhCH}_2\text{MgCl} + \text{Me}_3\text{SiCl}$ par exemple). Une chromatographie effectuée sur les têtes de distillation décèle des traces de toluène.

Silylation réductrice des autres alcools

Obtention du (diphénylméthyl)triméthylsilane. Dans ce cas, nous avons effectué deux essais différant par la nature de l'alcoxysilane intermédiaire: (i)

Alcoxysilane intermédiaire: (diphénylméthoxy)triméthylsilane: le mode opératoire est le même que précédemment. Cependant il est inutile de distiller le (diphénylméthyl)triméthylsilane qui cristallise après élimination de l'éther. Recristallisé dans le méthanol, il fond à 73°C. Une chromatographie sur la phase étherée montre la présence de traces de diphénylméthane.

(ii) Alcoxysilane intermédiaire: (diphénylméthoxy)triéthylsilane: à une suspension de 4.8 g (0.2 at-g) de magnésium en poudre dans un mélange de 40 g d'HMPT et de 7.6 g (0.05 mol) de triéthylchlorosilane, on ajoute d'abord goutte à goutte 9 g (0.05 mol) de diphénylméthanol. Quand le dégagement gazeux ralentit, on chauffe le mélange à 110° pendant 1 h. Après quoi on ajoute 15 g (0.15 mol) de triméthylchlorosilane et une goutte de TiCl_4 . On termine la réaction comme précédemment.

On obtient le (diphénylméthyl)triméthylsilane (F. 73°C) et on identifie le siloxane mixte $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ par chromatographie en phase gazeuse (colonnes silicones 20%, 200°C).

Obtention du (diphénylméthyl)triméthylgermane. Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans la préparation de l'homologue silicié; F. 73°C (méthanol).

Silylation réductrice du triphénylméthanol. Le (triphénylméthoxy)tri-méthylsilane étant d'abord préparé au sein du milieu réactionnel, comme précédemment décrit mais en présence d'un excès de triméthylchlorosilane, on introduit une goutte de TiCl_4 et on maintient la température à 50-60°C pendant 6 h.

Après hydrolyse et extraction, le (triphénylméthyl)triméthylsilane cristallise; F. 170-171°C (méthanol).

En l'absence de catalyseur il faut maintenir le chauffage pendant 24 h.

Silylation réductrice d'autres composés benzyliques et allyliques

Comme précédemment, nous décrirons cette réaction sur l'exemple de l'éther de benzyle et d'allyle, les autres réductions étant réalisées dans les mêmes conditions.

L'éther (14.8 g, 0.1 mol) est coulé lentement dans le mélange HMPT (100 ml), Mg (5 g, 0.21 at-g), Me_3SiCl 54 g (0.5 mol) à température ordinaire. On note un léger échauffement. Quand il cesse, le catalyseur est ajouté et le mélange est chauffé à 120° pendant 24 h. Le magnésium disparaît et le milieu réactionnel noircit. Après refroidissement, l'hydrolyse, l'extraction et la distillation sont conduites comme dans les cas précédents.

Silylation réductrice du furanne

A une suspension de 17 g (0.7 at-g) de magnésium en poudre dans 480 ml d'HMPT et 320 g (3 mol) de Me_3SiCl en présence de quantités catalytiques de tétrachlorure de titane (l'ensemble étant porté à 100°C) nous ajoutons, goutte à goutte, 17 g (0.25 mol) de furanne; la condensation du furanne au niveau du réfrigérant est assurée par une circulation de méthanol à -30°C. L'addition terminée, nous agitions durant 96 h tout en maintenant le milieu à une température de 100°C. Après hydrolyse, extraction, lavage et séchage, nous recueillons $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)_2$ sous forme de cristaux; F 68; Eb. 135-140°C/10 mm avec un rendement de 10% (8.2 g).

Spectre RMN: Signal unique à δ +0.05 ppm (4 groupes SiMe_3); 4 pics centrés

à δ 1.05 ppm (J 4 cps) que nous pouvons attribuer aux deux protons aliphatiques; massif à δ 5.06 ppm (J 4 cps) correspondant aux deux protons éthyléniques.

Bibliographie

- 1 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C51.
- 2 M. Biensan, Thèse de Physico-chimie structurale, Bordeaux 1959.
- 3 N. Duffaut, R. Calas, P. Bourgeois et J. Dunogués, V International Conference on Organometallic Chemistry, Moscow 1971. *Abst. Vol. 2*, 295.
- 4 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pisciotti et J. Dunogués, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 267 (1968) 322.
- 5 J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
- 6 R.M.G. Roberts et F. El Kaissi, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 79.
- 7 J. Dunogués, R. Calas, N. Ardoin et C. Biran, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C31.
- 8 J. Dunogués, E. Jousseau et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 377.
- 9 H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3344.
- 10 J.J. Eisch, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 707.
- 11 C. Pillot, Thèse d'Etat, Lyon, 1972.
- 12 J.W. Wilt, O. Kolewe et J.F. Kraemer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2624.
- 13 A.R. Bassindale, A.J. Bowles, M.A. Cook, C. Eaborn, A.H. Hudson, A.E. Jukes et R.A. Jackson, *Chem. Commun.*, (1970) 559.
- 14 O.W. Steward et J.S. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 209.
- 15 M.A. Cook, C. Eaborn, A.E. Jukes et D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 529.
- 16 M.R. Collier, M.F. Lappert et M.M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C36.
- 17 N. Schoellkopf, D. Hoppe, N. Rieber et V. Jacobi, *Justus Liebig Ann. Chem.*, 730 (1969) 1.
- 18 H. Sakurai, K.I. Nishiwaki et M. Kira, *Tetrahedron Lett.*, 42 (1973) 4193.
- 19 D.S. Book et B.G. Gowenlock, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 385.
- 20 A.G. Brook et P.F. Jones, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4353.
- 21 C. Biran, Thèse d'Etat, Bordeaux 1972.
- 22 A. Yamamoto, H. Ookawa et S. Ikeda, *Chem. Commun.*, (1969) 841.
- 23 S. Tuzlik et I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2147.
- 24 B. Jezowska-Trzebiatwska et P. Sobota, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 43.
- 25 K. Tamao, K. Sumitani et H. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4374.
- 26 E. Colomer, R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1973) 197.
- 27 R. Calas, J. Dunogués, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P22.
- 28 G.E. Schroll, U.S. Patent, 3 054 815 (1962), *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 1464c.
- 29 K. Uhle et U. Werner, *Z. Chem.*, 13 (1973) 224.