

ADDITION DU TRIÉTHYLSILANE À UN ACYLSILANE, LE BENZOYLTRIMÉTHYLSILANE, ET À SON HOMOLOGUE CARBONE, LA PIVALOPHÉNONE

R. CALAS, J.-P. PICARD et F. BERNADOU

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 4 février 1973)

SUMMARY

Addition of triethylsilane to pivalophenone and benzoyltrimethylsilane catalysed by indium trichloride leads to the corresponding alkoxy silanes. Pivalophenone reacts about three times faster than benzoyltrimethylsilane.

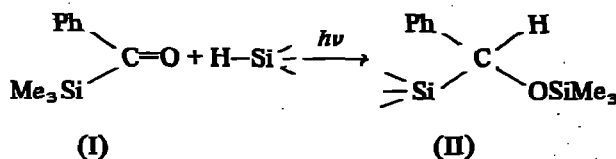
RÉSUMÉ

L'addition du triéthylsilane à la pivalophénone et au benzoyltriméthylsilane en présence de chlorure d'indium conduit aux alcoxy silanes correspondants. La pivalophénone réagit environ trois fois plus vite que le benzoyltriméthylsilane.

De très nombreux travaux ont été effectués au laboratoire concernant l'étude de l'addition d'hydrogénosilane aux dérivés carbonylés^{1,2}, aux cétones en particulier. Il s'agit toujours de réactions catalysées et le type du catalyseur à utiliser dépend, pour une cétone donnée, de la nature de l'hydrogénosilane à additionner.

Ainsi avec les trialkylhydrogénosilanes, l'emploi de chlorures métalliques (ZnCl_2 ³, InCl_3 , GaCl_3 ⁴) s'est révélé particulièrement efficace.

Par ailleurs les aryl- et les chlorohydrogénosilanes s'additionnent très facilement en présence de lumière UV^{5,6}, aux cétones (excepté les cétones aromatiques⁷). Récemment Watanabe et coll.⁸ ont montré que, dans ces mêmes conditions, certains de ces hydrogénosilanes réagissent avec une cétone α -siliciée aromatique: le benzoyltriméthylsilane (I). Ils obtiennent un produit de réduction du carbonyle (II) qui n'est pas celui normalement attendu:

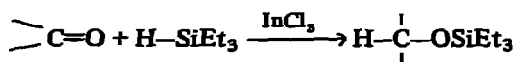


Ils en expliquent la formation de la façon suivante:



Notons que dans les conditions opératoires utilisées, Et_3SiH ne réagit pas.

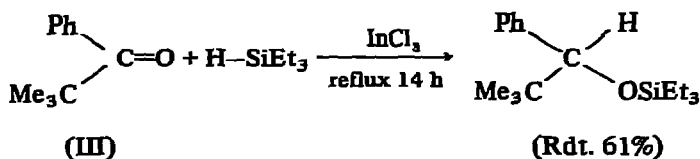
Pour notre part nous avons étudié l'addition de cet hydrogénosilane sur (I) et son homologue carboné, la pivalophénone, catalysée par le chlorure d'indium. Dans chaque cas nous obtenons les alcoxysilanes de réduction correspondants:



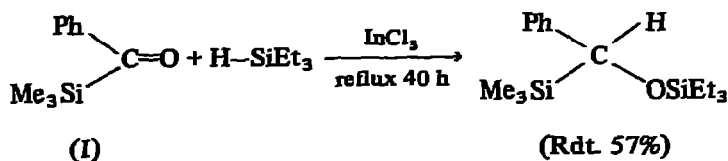
La pivalophénone réagit environ trois fois plus vite que le benzoyltriméthylsilane.

RÉSULTATS

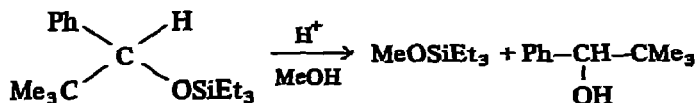
Nous avons mis à réagir la pivalophénone (III) avec un large excès de triéthylsilane en présence d'une quantité catalytique de InCl_3 , le milieu réactionnel étant maintenu au reflux 14 heures. Nous obtenons après distillation le produit normal d'addition avec un bon rendement:

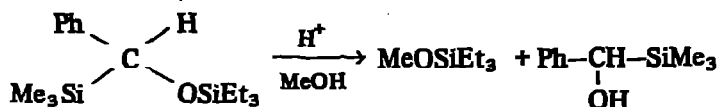


Dans les mêmes conditions la réaction avec le benzoyltriméthylsilane (I) n'est que partielle. Il faut prolonger le chauffage jusqu'à 40 heures pour obtenir la disparition totale de (I). Comme avec (III), nous obtenons le produit normal d'addition avec un rendement satisfaisant:



La méthanolyse des alcoxysilanes obtenus permet de confirmer leur structure. En effet, nous obtenons, quantitativement, le méthoxytriéthylsilane et les alcools correspondants:





Ces alcools sont identiques à ceux obtenus par réduction par LiAlH_4 respectivement de la pivalophénone (III)⁹ et du benzoyltriméthylsilane (I)¹⁰.

DISCUSSION

Tout d'abord il faut remarquer qu'avec (I), nous n'observons pas la migration du groupe triméthylsilyle constatée par Watanabe⁶. Ceci était prévisible, la formation du carbène $\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{OSiMe}_3$ étant improbable dans nos conditions opératoires notablement différentes.

Nous noterons surtout que, si les deux cétones homologues envisagées dans ce travail ont un comportement identique quant au résultat de leur réaction avec le triéthylsilane, il n'en est pas de même en ce qui concerne leur réactivité. En effet, la pivalophénone (III) réagit environ trois fois plus vite que le benzoyltriméthylsilane (I).

Indépendamment de l'effet stérique et sans négliger la possibilité d'une interaction entre le carbonyle et les orbitales $3d$ videntes du silicium^{11a, 11b}, il semble que l'effet inductif très important de SiMe_3 ($+I(\text{SiMe}_3) \gg +I(\text{CMe}_3)$ ^{11a}) permette d'expliquer ici la différence de comportement de ces deux composés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

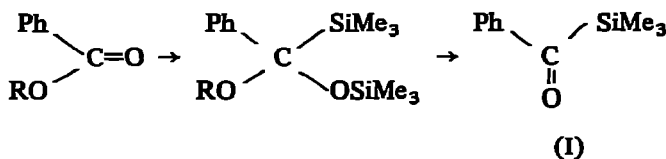
Les spectres IR ont été enregistrés à partir de films liquides entre deux plaques de chlorure de sodium, et à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, modèle 457. Les spectres RMN ont été effectués avec un spectromètre Varian A-60, le produit étant en solution dans CCl_4 et le tétraméthylsilane servant de référence interne. La pureté de nos produits a été contrôlée par chromatographie analytique en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe F et M, modèle 5750, équipé de colonnes de 1 mètre de longueur remplies de silicones DC 410 à 20% sur chromosorb P, l'hélium étant le gaz vecteur.

Matières premières

La pivalophénone (III) a été préparée selon réf. 12.

Nous avons utilisé le chlorure d'indium anhydre livré par la Société Fluka, (Fluka AG, Buchs (Saint-Gall), Suisse).

Le benzoyltriméthylsilane (I) est obtenu par une méthode originale¹³ que nous avons mis au point au laboratoire. Elle consiste à faire réagir un benzoate d'alkyle sur le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et à hydrolyser l'acétal mixte obtenu :



A titre d'exemple nous précisons la préparation de (I) à partir du benzoate d'éthyle.

Une suspension de 7.2 g (0.3 atome-g) de magnésium en poudre dans 87 g (0.8 mole) de triméthylchlorosilane et 108 g (0.6 mole) d'HMPT est introduite dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant surmonté d'une colonne à chlorure de calcium, et d'une ampoule de coulée.

Nous ajoutons, goutte à goutte, 30 g (0.2 mole) de benzoate d'éthyle. Une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée pour maintenir le milieu réactionnel à 50° environ. Pour terminer la réaction nous chauffons pendant une nuit à l'aide d'un bain d'huile à 80°.

Après refroidissement nous versons le contenu du ballon dans un bêcher contenant environ 200 g de glace pilée, 200 cm³ d'éther et 10 cm³ d'HCl concentré. Après séparation de la phase organique, lavage deux fois à l'eau acidulée puis à l'eau jusqu'à neutralité, séchage et évaporation de l'éther et des produits légers (essentiellement Me₆Si₂O formé par hydrolyse du Me₃SiCl en excès), nous recueillons un résidu (essentiellement le benzoate qui n'a pas réagi et l'acétal mixte) que nous dissolvons dans 100 cm³ d'éther ordinaire. Nous ajoutons 1 goutte d'HCl concentré et mettons à reflux pendant 3 heures. Après lavage avec un peu d'une solution diluée de bicarbonate de sodium, séchage et évaporation de l'éther et de l'éthoxytriméthylsilane formé, nous recueillons par distillation 23.7 g de benzoyltriméthylsilane (Rdt. 66%), Éb 73°/0.9 mm (lit.⁸ 68°/0.5 mm).

Réactions d'addition

Elles sont effectuées à l'abri de la lumière.

(1) sur la pivalophénone (III). Dans un ballon de 100 cm³ nous introduisons 8 g (1/20 mole) de cétone, 20 g (excès) de Et₃SiH et 0.1 g de InCl₃. Nous l'adaptions à un réfrigérant à reflux surmonté d'une colonne de chlorure de calcium, et chauffons à l'aide d'un bain d'huile à 130°. Au bout de 14 h, le spectre IR effectué sur une prise d'essai ne présentant plus d'absorption à 1680 cm⁻¹ (ν(C=O) de (III)), nous transvasons le contenu du ballon dans celui d'un appareil à distiller.

Nous séparons ainsi par distillation 8.6 g de l'alcoxysilane d'addition: (Eb. 105°/1 mm; n_D²⁰ 1.4305; Rdt. 62%). RMN: δ(CMe₃) 0.725 ppm; δ(SiEt₃) 0.1–1.1 ppm; δ(C–H) 4.15 ppm; δ(Ph) 7.05 ppm.

(2) sur le benzoylsilane (I). 9 g (1/20 mole) de (I) sont traités dans les mêmes conditions. Mais au bout de 14 h de chauffage, la couleur jaune du milieu due à (I) indique que la réaction n'est pas terminée, ce que confirme un spectre IR effectué sur une prise d'essai ($\nu(\text{C=O})$ de (I) à 1618 cm^{-1}). Nous prolongeons le chauffage pendant 26 heures pour avoir la disparition totale de la cétone.

Comme précédemment nous séparons par distillation 8.9 g de l'alcoxysilane d'addition: (Éb. $110^\circ/1.5\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4854; Rdt. 57%). RMN: $\delta(\text{SiMe}_3)$ -0.07 ppm ; $\delta(\text{SiEt}_3)$ $0.1-1.1\text{ ppm}$; $\delta(\text{C-H})$ 4.40 ppm ; $\delta(\text{Ph})$ 7.05 ppm .

Méthanolyses

Les méthanolyses des deux alcoxysilanes obtenus précédemment sont effectuées dans des conditions identiques.

Dans un ballon de 100 cm^3 surmonté d'un réfrigérant à reflux, nous introduisons 0.05 mole d'alcoxysilane, 20 cm^3 de méthanol et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Nous portons ce mélange au reflux et l'y maintenons 1 heure. Le méthanol est chassé par distillation sous vide (30 mm Hg); le résidu est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium à 10%; la partie organique est extraite à l'éther, séchée sur sulfate de sodium anhydre et soumise à la distillation.

Après le méthoxytriéthylsilane (Éb. $142^\circ/760\text{ mm Hg}$) obtenu avec un rendement supérieur à 85%, nous recueillons l'alcool attendu. (1) Ph-CHOH-CMe_3 (6.7 g; Éb. $75-80^\circ/1\text{ mm}$; F 45° ; Rdt. 82%). (2) Ph-CHOH-SiMe_3 (7.8 g; Éb. $80-85^\circ/1\text{ mm}$; n_D^{20} 1.5134; Rdt. 87%).

Recouplement de structure

Afin de compléter l'identification de ces alcools, nous les avons identifiés à ceux obtenus par réduction directe par LiAlH_4 des cétones correspondants III^9 et I^{10} .

Dans un ballon de Grignard équipé d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant ascendant surmonté d'une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 6 g de LiAlH_4 (excès) et 50 cm^3 d'éther anhydre. Nous ajoutons, goutte à goutte, 0.05 mole de cétone et réglons l'addition de façon à maintenir un léger reflux. Après la fin de l'addition nous maintenons le milieu réactionnel au reflux pendant 1 heure. Puis nous ajoutons, goutte à goutte, en refroidissant, la quantité nécessaire d'acétate d'éthyle pour détruire l'excès de LiAlH_4 . Après hydrolyse en milieu acide, extraction de la phase organique à l'éther, neutralisation et séchage sur sulfate de sodium anhydre, nous recueillons l'alcool par distillation. (1) Ph-CHOH-CMe_3 (7 g; Éb. $76-80^\circ/1\text{ mm}$; F 45° ; Rdt. 85%). (2) Ph-CHOH-SiMe_3 (7.1 g; Éb. $82-84^\circ/1\text{ mm}$; n_D^{20} 1.5137; Rdt. 79%).

CONCLUSION

Le benzoyltriméthylsilane, comme la pivalophénone additionne le triéthylsilane en présence de chlorure d'indium, mais la réaction est plus difficile. Ceci est probablement dû au caractère particulier de l'atome de silicium qui diminue la polarisation du carbonyle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Calas, *Pure Appl. Chem.*, 13 (1966) 61.
- 2 E. Fraïnnet, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 489.
- 3 R. Calas, E. Fraïnnet et J. Bonastre, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 251 (1960) 2987.
- 4 R. Calas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 264 (1967) 1402.
- 5 R. Calas et N. Duffaut, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 245 (1957) 306.
- 6 R. Calas, N. Duffaut et M.F. Ménard, *Rev. Fr., Corps Gras*, 2 (1959) 1.
- 7 C. Bardot, *Thèse de physico-chimie structurale, Bordeaux*, 1959.
R. Calas, N. Duffaut et C. Bardot, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 249 (1959) 1682.
- 8 H. Watanabe, T. Kogure and Y. Nagai, *Organometal. Chem.*, 43 (1972) 285.
- 9 J.-P. Pillot, *Thèse, Bordeaux*, 1971, p. 55.
- 10 A.G. Brook, M.A. Quigley, G.J.D. Peddle, N.V. Schwartz et C.M. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5102.
- 11a H. Bock, H. Alt et H. Seidl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 357.
- 11b Y. Limouzin, *Thèse, Marseille*, 1972.
- 12 J.H. Ford, C.D. Thomson et C.S. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2619.
- 13 J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.