

Preliminary communication

C-Silylation directe de l'acétone à partir du triméthylchlorosilane

JACQUES DUNOGUES, RAYMOND CALAS et NORBERT DUFFAUT (avec la collaboration technique de PAULETTE LAPOUYADE)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I - 33405 Talence (France)

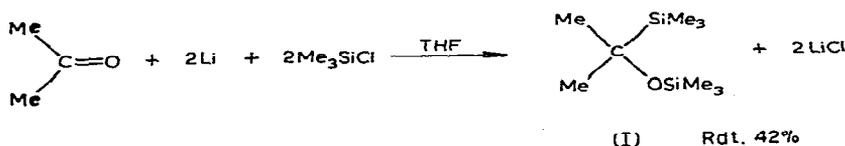
(Reçu le 15 décembre 1972)

SUMMARY

In the presence of lithium and in the solvent tetrahydrofuran (THF), trimethylchlorosilane reacts with acetone and leads to a new compound proceeding to the addition of two trimethylsilyl groups to the carbonyl function. This derivative gives upon hydrolysis the corresponding C-silylated alcohol. This reaction is the first example of direct C-silylation of a saturated aliphatic keton.

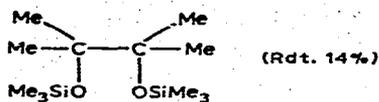
La silylation directe de cétones saturées au moyen de triméthylchlorosilane en présence d'un métal a fait l'objet de différents travaux parmi lesquels on peut citer ceux de Rühlman et coll.¹ avec la cyclohexanone (avec Na/THF) ou ceux réalisés dans notre laboratoire² concernant en particulier l'acétone ou la diéthylcétone (avec Mg/THF). Dans tous les cas les divers composés synthétisés correspondaient à des réactions de O-silylation.

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence la formation d'un dérivé de C-silylation lors de l'action de l'acétone sur le système Me₃SiCl/Li/THF selon la réaction:

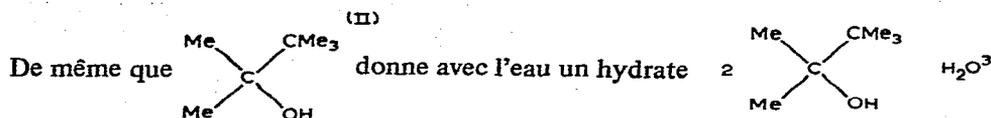
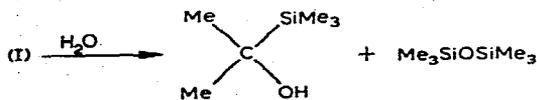


(I) est facile à isoler par distillation.

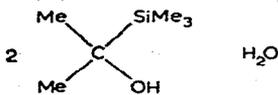
D'autres réactions se produisent simultanément donnant vraisemblablement les composés O-siliés observés antérieurement avec Me₃SiCl/Mg/THF³; nous avons isolé en particulier:



En milieu légèrement acide (I) s'hydrolyse facilement et conduit quantitativement à l'homologue silicié de l'alcool tertiaire (II):



le composé (II) donne aussi un hydrate ayant vraisemblablement la même structure:



(III)

(I), (II) et (III) paraissent n'avoir jamais été décrits.

Ce travail préliminaire est susceptible d'améliorations sur le plan du rendement de la réaction de silylation en modifiant les conditions opératoires.

Nous envisageons de généraliser cette réaction aux autres fonctions organiques en série aliphatique saturée ainsi que dans les séries où le magnésium avait donné des résultats positifs.

En outre, alors que lors de précédentes réactions l'usage de l'hexaméthylphosphotriamide avait gêné l'extension de certains résultats en chimie organométallique, nous tenterons d'étendre nos résultats aux autres éléments du Groupe IVB et peut-être même au phosphore, les halogénures de phosphore ayant lors de certaines réactions un comportement comparable à celui des halogénosilanes.

PARTIE EXPERIMENTALE

81 g d'acétone sèche (2.4 mole) sont ajoutés goutte à goutte, avec agitation, à une suspension de 7 g (1 at.-g.) de lithium granulé dans 326 g (3 moles) de triméthylchlorosilane et 180 ml de THF. L'addition, exothermique, est réglée de façon à maintenir une température d'environ 50° dans le milieu réactionnel. L'addition terminée on maintient encore cette température (toujours avec agitation) une heure supplémentaire afin de parfaire la réaction.

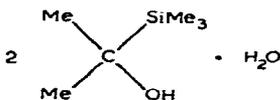
Après refroidissement, LiCl qui a précipité est filtré, lavé au pentane anhydre joint au filtrat puis une grande partie de l'acétone restante et du tétrahydrofurane sont éliminés par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante type Cadiot puis l'on

achève alors la précipitation de LiCl restant par addition de pentane sec; le précipité filtré est lavé avec du pentane joint au filtrat et, par nouvelle distillation (même colonne) on récupère 42.1 g de (I) (Rdt. 42 %) parmi lesquels 35.1 g (Rdt. 35 %) de (I) pur. (I) ($E_{b_{30}} 65^\circ$; $n_D^{20} 1.4134$) a été identifié par IR ($\nu(C-O)$ à 1030 et 1143 cm^{-1} en plus des bandes d'absorption caractéristiques du groupe $SiMe_3$), RMN* (3 singulets à $-0.045 + 0.07$ et $+1.23$ ppm correspondant respectivement aux groupes $Me_3Si-C\equiv$, Me_3Si-O- et $Me_2C \begin{smallmatrix} \swarrow Si\equiv \\ \searrow O- \end{smallmatrix}$), spectrométrie de masse** et microanalyse.

En queue de distillation (IV) ($E_{b_{12}}: 80^\circ$) a été isolé à l'état pur (Rdt. 14 %). (IV), déjà connu*** a été identifié par IR (en plus des bandes caractéristiques du groupe $SiMe_3$ on observe $\nu(C-O)$ à 1040 et 1155 cm^{-1}) RMN* (2 singulets à $+0.07$ et $+1.11$ ppm d'intensités relatives 6 et 9 correspondant à Me_3SiO et $Me_2C \begin{smallmatrix} \swarrow C\equiv \\ \searrow O- \end{smallmatrix}$) spectrométrie de masse** et microanalyse.

(I) pur ou en solution étherée est agité violemment, durant 24 h à 35° , avec de l'eau acidifiée par addition d'HCl. La solution est alors lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur Na_2SO_4 ; par distillation on recueille (II) (Rdt. 90 %). (II) ($E_{b_{760}} 130-132^\circ$; $n_D^{20} 1.4292$) a été identifié par IR (outre les bandes caractéristiques du groupe $SiMe_3$ vers 1248 et 1258, 835 et vers 745-750 cm^{-1} on observe la bande d'absorption $\nu(OH)$ à 3200-3600 cm^{-1}), RMN* (3 singulets d'intensités relatives 9, 6 et 1 correspondant à $Me_3Si-C\equiv$ (-0.045 ppm), $Me_2C \begin{smallmatrix} \swarrow C\equiv \\ \searrow O- \end{smallmatrix}$ ($+1.11$ ppm) et $\equiv C-OH$; ce dernier signal dont la position varie avec la dilution dans CCl_4 , disparaît par addition de D_2O), spectrométrie de masse** et microanalyse. En milieu homogène (alcool) l'hydrolyse est très rapide.

Enfin l'addition d'eau à (II) provoque la formation d'un hydrate cristallisé (III). Ce dernier, volatil, peu résistant à la température et instable en solution (donc très difficile à recristalliser) a été longuement séché sur plaque poreuse ($F = 39^\circ$). (III) a également été identifié par RMN en solution dans du diméthylsulfoxyde deutérié*; en présence de tamis moléculaires, nous observons les singulets de (II) ainsi qu'un signal supplémentaire correspondant à l'eau de l'hydrate, indiquant comme formule pour (III)



sous réserve que (III) ait été convenablement séché.

* Les spectres RMN ont été en ce qui concerne (I), (II) et (IV) effectués en solution dans CCl_4 avec $HCCl_3$ placé à 7.266 ppm comme référence interne par M. Petraud que nous tenons ici à remercier. Dans le cas de (III), nous avons utilisé le diméthylsulfoxyde deutérié comme solvant car, avec CCl_4 , nous observons le spectre de l'alcool et non celui de l'hydrate.

** Nous remercions aussi M.G. Bourgeois et Mme Vitry qui ont réalisés les spectres de masse des quatre composés synthétisés.

*** La préparation de (IV) est notamment signalée dans l'ouvrage de Bažant *et al.*⁴.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. Rühlmann, A. Sitzki et C. Michael, *Chem. Ber.*, 101 (1961) 285.
- 2 R. Calas, J. Dunoguès, N. Duffaut et C. Biran, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 494.
- 3 *Travaux de Butlerow, cf. Beilstein Handbuch der Organischen Chemie Band I Acyclische Reihe*, Verlag Von Julius Springer Berlin, 1918, p. 418.
- 4 V. Bažant, V. Chvalovský et J. Rathouský, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York and London 1965, vol. 2 part. 2, p. 258.