Journal of Organometallic Chemistry
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
Printed in The Netherlands

Preliminary communication

Nouvelle méthode de création de liaisons Si—C à partir d'hydrocarbures non saturés: substitution d'hydrogène allylique, vinylique ou phénylique

JACQUES DUNOGUÈS, RAYMOND CALAS, NICOLE ARDOIN et CLAUDE BIRAN (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, 33 - Talence (France)

(Reçu le 31 juillet 1971)

INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que le système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$, en présence de quantités catalytiques d'halogénures métalliques tels que $FeCl_3$ et $TiCl_4$ permettait la *C*-silylation d'alcools et d'éthers de type benzylique ou allylique[1].

En particulier, à partir de l'alcool allylique, nous avons préparé l'allyltriméthylsilane avec un rendement satisfaisant. Lors de la mise au point de cette réaction nous avons constaté, en queue de distillation, la présence d'un dérivé disilicié: ceci nous a amenés à reprendre l'étude à partir des allylsilanes; le travail a par la suite été étendu à d'autres composés (vinyltriméthyl silane, bis(triméthylsilyl)-1,2 éthylène, phényltriméthylsilane et diverses oléfines).

RESULTATS

(1) Silylation d'allylsilanes. En présence de quantités catalytiques de $TiCl_4$ ou $FeCl_3$, le système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ réagit avec l'allyltriméthylsilane★ selon le schéma:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2SiMe_3 \xrightarrow[\epsilon TiCl_4 \text{ ou } FeCl_3]{Me_3SiCl/Mg/HMPT} Me_3Si{-}CH_2CH{=}CH{-}SiMe_3 + MgCl_2$$

(I) (Éb. 85°/760 mm) (II) (Éb. 171°/760 mm)

(II) que nous avons obtenu avec un rendement de 58%, était déjà connu[2] mais sa préparation, en cinq étapes, était très difficile.

Afin de déterminer si la silylation s'effectuait par substitution d'un hydrogène allylique avec transposition, nous avons effectué la réaction avec le triméthylsilyl-3 butène-1 (III) synthétisé de la manière suivante:

★L'allyltriméthylsilane peut être synthétisé par action du triméthylchlorosilane sur le chlorure d'allyle en présence de magnésium à 0°, soit dans l'éther, soit même dans l'HMPT avec un bon rendement.

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[\text{éther}]{Mg,\ Me_3SiCl} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}H{-}SiMe_3 + MgCl_2$$

cis + *trans* $-10°$ à $0°$ (III) (Éb. 111–112°/760mm)

En fait, cette réaction est complexe et donne (III) avec un rendement de 35% seulement Les autres produits formés paraissent être essentiellement $(CH_2{=}CHCH(Me){-})_2$ et en très faible proportion $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2SiMe_3$ (*cis* et *trans*). La formation de (III) explique pourquoi la synthèse du crotyltriméthylsilane n'a pas été effectuée à partir du chlorure de crotyle par une méthode directe: elle nécessite la mise en oeuvre d'un processus difficile[3].

Le triméthylsilyl-3 butène-1 réagit sur le système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ selon:

$$(III) \xrightarrow{Me_3SiCl/Mg/HMPT} Me_3Si{-}CH_2{-}CH{=}\underset{\displaystyle Me}{\underset{|}{C}}{-}SiMe_3 + MgCl_2$$

(IV) (Éb. 81–83°/25 mm)

Si (IV), par ailleurs déjà connu[4], est obtenu avec un excellent rendement par rapport à la quantité de (III) qui a disparu au cours de la réaction, le taux de transformation de (III) est assez faible (légèrement inférieur à 30%).

(III) ne semblant pas s'isomériser avant réaction, il est permis de penser que la silylation s'effectue par substitution d'hydrogène allylique avec transposition.

Il faut noter que (II) et (IV) possèdent encore des atomes d'hydrogène en position allylique: la silylation peut donc encore se poursuivre. Nous continuons notre étude afin de déterminer la nature et la structure des composés alors obtenus.

(2) Silylation du vinyltriméthylsilane. Dans des conditions de réaction assez voisines le vinyltriméthylsilane réagit selon:

$$CH_2{=}CH{-}SiMe_3 \xrightarrow[\epsilon\ TiCl_4 \text{ ou } FeCl_3]{Me_3SiCl/Mg/HMPT} Me_3Si{-}CH{=}CH{-}SiMe_3$$

trans

(V) (Eb. 146°/760 mm; Rdt. 60%)

Les bis(triméthylsilyl)éthylènes étant déjà connus[5-9] et ayant été particulièrement étudiés[5c,9,10], la structure de (V) (pour lequel nous proposons une méthode de synthèse beaucoup plus rapide et plus simple que celles déjà connues) a pu être déterminée sans ambiguïté, en particulier par RMN. Signalons que le système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT se comporte différemment des organomagnésiens vis-à-vis des vinylsilanes[11].

Le composé (V) peut subir à son tour une double silylation par addition de deux groupes $SiMe_3$ à la double liaison:

$$(V) \xrightarrow[\epsilon\ TiCl_4 \text{ ou } FeCl_3]{Me_3SiCl/Mg/HMPT} \begin{matrix} Me_3Si & & SiMe_3 \\ & CH{-}CH & \\ Me_3Si & & SiMe_3 \end{matrix}$$

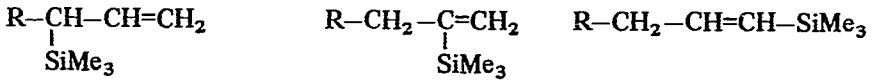
(VI) (Rdt. 30%)

(VI) semble n'avoir jamais été décrit et se caractérise par un point de fusion très élevé (F. 206°).

(3) Silylation du phényltriméthylsilane. Dans les mêmes conditions, le phényltriméthylsilane conduit au composé de formule: $Me_3SiC_6H_4SiMe_3$ (VII) (F. 93°)★. Bien que cette réaction nécessite une mise au point (le taux de transformation du phényltriméthylsilane étant relativement faible: 20 à 30%), elle constitue une méthode nouvelle de création de la liaison Si–C_{Ar} à partir de C_{Ar}–H et Si–Cl sans modification du reste de la molécule.

(VII) a été isolé après hydrolyse acide. Il n'est pas exclu, dans ce cas, que la réaction débute par une addition suivie d'aromatisation.

(4) Silylation d'oléfines non préalablement siliciées. Les oléfines telles que l'hexène-1, l'octène-1 ou le décène-1 réagissent lentement en présence de $TiCl_4$ ou $FeCl_3$ avec le système Me_3SiCl/Mg/HMPT. Lorsque la réaction est effectuée avec 0.1 at-g de magnésium pour 0.1 mole d'oléfine et 0.2 à 0.3 mole de triméthylchlorosilane, le magnésium disparait au bout de 24 à 36 heures. Toutefois, outre une grande quantité d'oléfine n'ayant pas réagi, nous séparons de l'hexaméthyldisilane, de l'hexaméthyldisiloxane et une certaine quantité (rendement 15 % environ) d'oléfine monosiliciée pour laquelle trois formules peuvent être proposées (à partir des résultats de microanalyse et de la spectrométrie de masse):



(A) (B) (C)

D'après les spectres RMN, il semblerait que l'on puisse rejeter la structure (A), ou du moins si (A) se forme il n'existe qu'en quantité relativement faible.

Cette réaction demande une mise au point pour améliorer le taux de transformation de l'oléfine et pour préciser la nature et les proportions des différents produits formés au cours de la réaction.

Remarque. Comme en série allylique, il est possible, avec les vinylsilanes, les phénylsilanes et les oléfines, que l'on puisse fixer plusieurs groupes triméthylsilyles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les différentes opérations ont été effectuées en utilisant un ballon à 3 tubulures, muni d'une gaîne thermométrique, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux relié à une colonne à chlorure de calcium.

Dans tous les cas (même pour la silylation du vinyltriméthylsilane) nous avons opéré avec 0.1 at-g de magnésium en poudre, 0.3 mole (excès) de triméthylchlorosilane pour 0.1 mole de composé devant subir la silylation, 0.2–0.3 g de $TiCl_4$ ou $FeCl_3$, et 80 à 100 ml d'HMPT.

Le ballon est placé dans un bain à 100–110° avec agitation pendant 30 heures environ. Dans la plupart des cas, le magnésium a alors entièrement disparu. Après

★Pour les modes de préparation et les propriétés voir la réf. 12.

refroidissement le milieu réactionnel partiellement solidifié (formation de $MgCl_2$, 2 HMPT) est hydrolysé par de l'eau glacée, traité par de l'éther puis on lave la phase éthérée jusqu'à neutralité; après séchage sur Na_2SO_4 et élimination de l'éther, les composés sont isolés par distillation.

Les différents composés obtenus ont été identifiés par IR, RMN, microanalyse et spectrométrie de masse.

CONCLUSION

Les résultats déjà obtenus et la poursuite d'un tel travail devraient nous permettre d'accéder, selon une méthode nouvelle de silylation, à diverses familles de composés simples (en particulier des oléfines mono- ou disiliciées), inconnus ou d'accès difficile par une autre voie.

BIBLIOGRAPHIE

1 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C51.
2 A.D. Petrov, V.F. Mironov, V.G. Glukhovtsev et Yu.P. Egorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, (1957) 1091.
3 D. Seyferth, T.F. Jula, H. Dertouzos et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 63.
4 S.I. Sadykh-Zade et A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk*, 96 (1954) 765.
5 A.D. Petrov, V.F. Mironov *et al. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (a) (1956) 50; (b) (1956) 461; (c) (1956) 550; (d) (1959) 1954.
6 V.F. Mironov, V.G. Glukhovtsev et A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 104 (1955) 725.
7 J. Cudlin et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 1658.
8 G. Fritz et J. Grobe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 309 (1961) 77; G. Fritz, H. Buhl, J. Grobe, F. Aulinger and W. Reering, *ibid.*, 312 (1961) 201.
9 H. Bock et H. Seidl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.
10 G.N. Kartsev et Ya.K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1960) 374.
11 G.R. Buell, R. Corriu, C. Guerin et L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7424.
12 V. Bažant, V. Chvalovsky et J. Rathouský, *Organosilicon compounds, vol. 2(2)*, Academic Press, New York/London, 1965, p.248.