

Preliminary communication

SILYLATION REDUCTRICE DE DERIVES MONOAROMATIQUES FONCTIONNELS

MICHEL LAGUERRE, JACQUES DUNOGUES, RAYMOND CALAS et
 NORBERT DUFFAUT

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 22 avril 1975)

Summary

Silylation by $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ of aromatic ethers or aryloxysilanes leads, after hydrolysis, to new products due to participation by the ether or siloxy function in the reaction. In this way a relatively stable non-conjugated cyclohexenone silylated in the allylic position, a precursor of tertiary 3-cyclohexenols which have been difficult to prepare when the ring is poorly substituted, and a trisilylated 2-cyclohexanolone can be prepared.

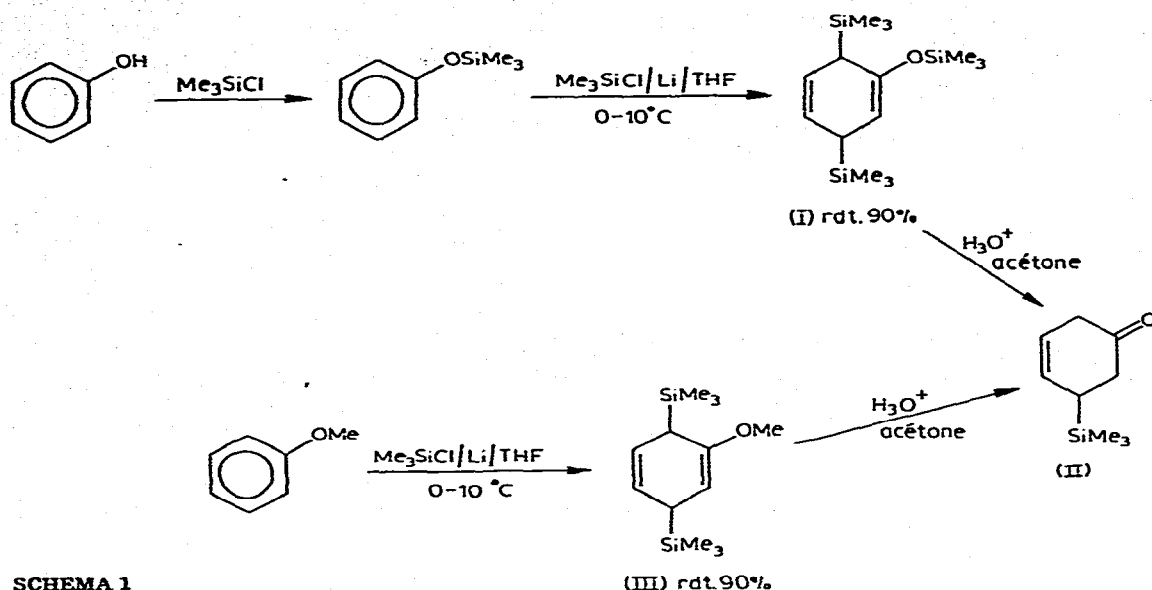
Au cours de travaux antérieurs [1-3] nous avons montré que le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ permettait la silylation réductrice d'hydrocarbures monoaromatiques avec de bons rendements à condition de respecter des conditions opératoires bien définies [3-5]. Ce travail nous a conduits à la synthèse de cyclohexadiènes siliciés dont deux seulement avaient été décrits par Weyenberg et Toporcer [6], Eaborn, Jackson et Pearce en ayant donné récemment d'autres exemples [8], en utilisant d'autres voies d'accès.

La généralisation de cette réaction à des phénols ou des éthers aromatiques nous a conduits, après hydrolyse, à des composés originaux du fait de la participation de la fonction à la réaction.

(a) Ainsi le phénoxytriméthylsilane ou l'anisole donnent la réaction rassemblée dans le Schéma 1.

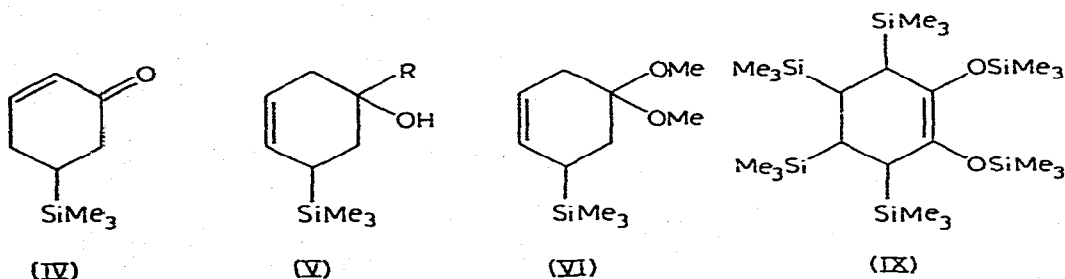
L'hydrolyse de I ou de III s'accompagne de la scission de la liaison Si—C en α du carbonyle ce qui explique l'obtention de II, cétone- β,γ -éthylrique possédant un site réactionnel en β du carbonyle.

Ce dérivé, qui n'avait jamais été décrit, possède une stabilité surprenante (rappelons que les cétones- β,γ -éthyléniques du type $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}=\text{O}$ s'isomérisent très rapidement en cétones conjuguées) qui s'explique par la présence du groupe SiMe_3 en position allylique.



SCHEMA 1

Toutefois II s'isomérise peu à peu en cétone conjuguée IV, au reflux de l'acétone, en milieu chlorhydrique.



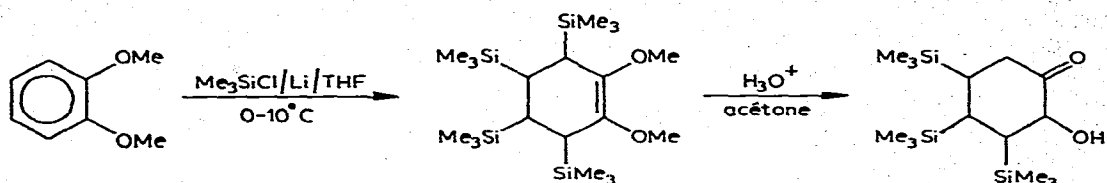
Signalons aussi que II peut être transformé en alcool V ($\text{R} = \text{Me}$), par action de MeMgI suivie d'hydrolyse. On peut donc penser que les alcools du type V difficiles d'accès (en particulier la voie magnésienne ne permet pas leur synthèse à cause de l'instabilité des cétones- β,γ -éthyléniques) sont accessibles par cette voie, la désilylation (puisque l'atome de silicium est en position allylique) conduisant aux homologues non siliciés.

En outre, II donne VI par chauffage au reflux du méthanol. Enfin la réactivité de la liaison $\text{Si}-\text{C}$ en position allylique de II peut être mise à profit pour réaliser l'acétylation selon un processus mis au point au Laboratoire [7].

(b) Avec le vétratol, le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ donne, comme avec la tétraline [2] ou l'*ortho*-xylène [3] une tétrasilylation, le dérivé ainsi obtenu conduisant à une cyclohexanolone par hydrolyse en milieu homogène (Schéma 2).

VII peut être réduit par LiAlH_4 en le glycol correspondant VIII.

(c) Par contre l'alcoxysilane dérivé de la pyrocatechine subit à la fois la di- et la tétrasilylation, le dérivé tétrasilicié répondant à la formule IX.



SCHEMA 2

(VII) rdt. 80%

Si l'on excepte I [6], tous les dérivés synthétisés au cours de ce travail sont nouveaux. Ces recherches préliminaires mettent en évidence la réactivité d'éthers ou d'alcooxysilanes aromatiques vis-à-vis du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$.

Ce travail ouvre de larges perspectives dans le domaine de la synthèse et ce d'autant plus que les dérivés obtenus, au vu de leurs divers sites réactionnels (fonctions, liaisons Si-C en position allylique), constituent d'intéressants intermédiaires.

Nous nous proposons d'étendre ces résultats à d'autres dérivés aromatiques fonctionnels et notamment en série stéroïde.

Bibliographie

- 1 J. Dunogués, R. Calas et N. Ardoin, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 127.
- 2 R. Calas, J. Dunogués, J.-P. Pillot et N. Ardoin, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 211.
- 3 Groupe de recherches de R. Calas, travaux en cours de rédaction.
- 4 J. Dunogués, A. Ekouya, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 5 J.-P. Picard, A. Ekouya, J. Dunogués, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 51.
- 6 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 7 R. Calas, J. Dunogués, J.-P. Pillot, C. Biran, F. Pesciotti et B. Arréguy, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 149.
- 8 C. Eaborn, R.A. Jackson et R. Pearce, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1970) 470 et 475.