

### Preliminary communication

## C-SILYLATION DE LA MÉTHYL BUTÉNONE, DE LA CARVONE ET DE L' $\alpha$ -IONONE PAR LE SYSTÈME $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$

R. CALAS, J. DUNOQUÈS, A. EKOUYA, G. MERAULT et N. DUFFAUT\*

*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 7 novembre 1973)

### Summary

The reactions carried out by action of the  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  system on methylbutenone, carvone and  $\alpha$ -ionone constitute the first examples of direct C-silylation from chlorosilane, of  $\alpha$ -ethylenic ketones when the  $\text{—C=C—C—}$  sequence is not complementarily conjugated.

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  permettait la C-silylation des cétones  $\alpha$ -éthyléniques lorsque l'enchaînement  $\text{—C=C—C—}$  était conjugué avec un autre groupe [1] alors que,

si cette conjugaison supplémentaire n'existait pas, la réaction s'orientait vers une duplication réductrice [2].

Ayant récemment montré que l'acétone, traitée par  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ , donnait lieu, partiellement, à une réaction d'addition de deux groupes triméthylsilyles au carbonyle [3], nous avons étudié le comportement de cétones  $\alpha$ -éthyléniques.

### Résultats

Le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  réagit sur la méthylbuténone selon le schéma 1. Ainsi, (I) et (II) ont été obtenus avec des rendements respectifs de 43 et 20 % dans nos conditions opératoires.

La carvone donne une réaction du même type et à côté de produits lourds correspondant vraisemblablement à la duplication réductrice ( $\approx 40\%$ ), nous avons isolé, après hydrolyse (III) avec un rendement d'environ 25 %.

\* Avec la collaboration technique de J. Gerval.

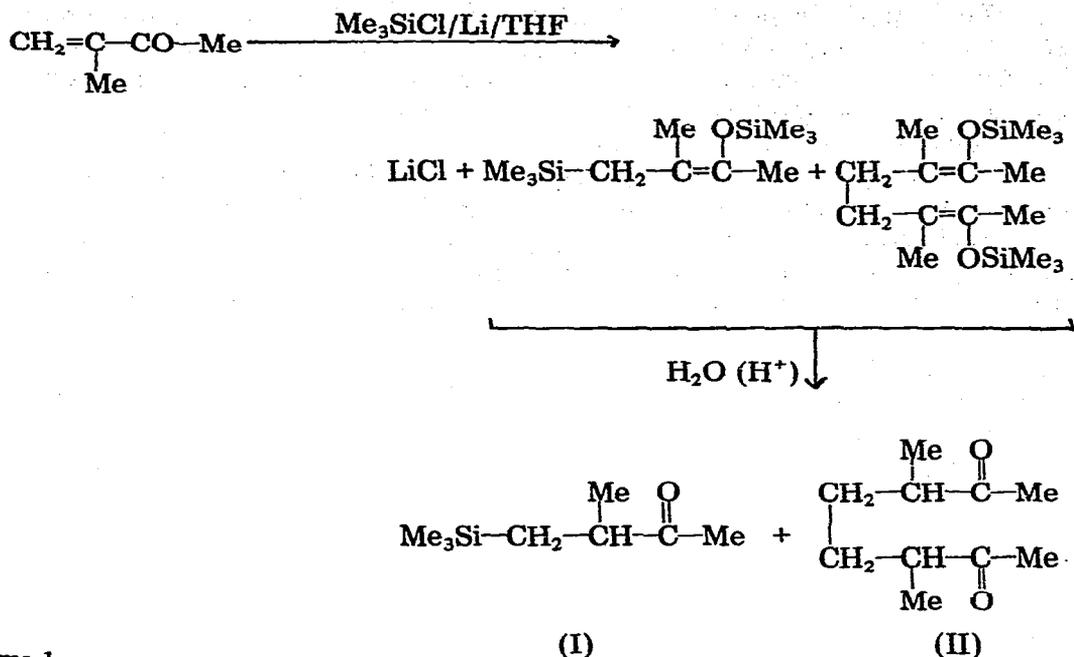
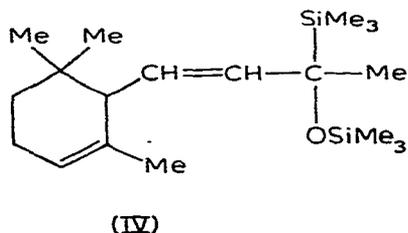
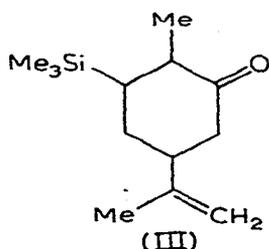


Schéma 1

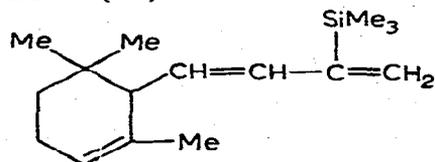
Comme dans le cas de la méthylbuténone, le dérivé de disilylation en 1,4 formé dans un stade intermédiaire a été mis en évidence.

Avec l' $\alpha$ -ionone nous avons observé la formation du dérivé de disilylation en 1,2 du carbonyle. (IV) a été préparé avec un rendement de 68 % par rapport à l' $\alpha$ -ionone engagée lorsque la réaction a été effectuée vers 5° C.



Notons que l'obtention de (IV) était inattendue: en effet avec la  $\beta$ - [4] et la pseudo-ionones [3] lorsque la C-silylation avait lieu avec  $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  elle s'effectuait sur l'atome de carbone en  $\beta$  du groupe carbonyle.

Par hydrolyse acide en milieu homogène (alcool), (IV) conduit quantitativement à l'hydrocarbure silicié (V) correspondant très vraisemblablement à la perte de  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  à partir de (IV) ou à la déshydratation de l'alcool correspondant à (IV).



La plupart des produits décrits ici sont nouveaux. Ils ont été identifiés par IR, RMN et spectrométrie de masse. La structure de (V) a également été confirmée par spectrométrie RAMAN (existence de trois bandes d'absorption correspondant à  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à 1674, 1632 et 1574  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dans nos réactions la stéréochimie n'a pas été envisagée.

Signalons que toutes ces réactions de silylation ont été effectuées en additionnant la cétone sur le mélange  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  (nous opérons en présence d'un excès de lithium granulé et de chlorosilane). Après addition l'agitation du milieu est maintenue durant 24 à 48 heures. Notons que, lors de certains essais nous avons, en cours d'opération, ajouté des quantités supplémentaires de lithium qui ont permis un nouvel amorçage de la réaction. Avec l' $\alpha$ -ionone, les meilleurs rendements en (IV) ont été obtenus en opérant à 5–10° durant 24 heures puis en continuant à agiter, en laissant revenir à température ambiante pendant 24 heures supplémentaires.

Cette étude préliminaire a donc permis de réaliser pour la première fois, la C-silylation directe, à partir de chlorosilanes, de cétones  $\alpha$ -éthyléniques dont l'enchaînement  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$  n'est pas conjugué avec un autre groupe.



## Bibliographie

- 1 R. Calas, J. Dunoguès et M. Bolourtchian. *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 2 J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut. *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C9.
- 3 J. Dunoguès, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran et N. Duffaut. *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 55.
- 4 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunoguès et N. Duffaut. *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 269.