

*Journal of Organometallic Chemistry*, 149 (1978) 49–55  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE DE NOUVEAUX HYDROGENOSILANES; APPLICATION A L'OBTENTION DE L'HOMOLOGUE SILICIE D'UNE *ortho*-MENTHENONE

MICHEL LAGUERRE, JACQUES DUNOGUES, NORBERT DUFFAUT et  
 RAYMOND CALAS

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (no. 35).*

*Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence, Cédex (France)*

(Reçu le 11 octobre 1977)

### Summary

The silylation of mono-aromatic compounds by the  $\text{HMe}_2\text{SiCl/Li/THF}$  system leads to new functional hydrogenosilanes. So, *para*-cresol can be easily converted into an *ortho*-menthenone sila analog which can be reduced to the corresponding menthenol derivative whereas the  $\beta$ -silylated compound resulting from the silylation of estragole gives, upon intramolecular hydrosilylation, an original sila-bicyclic ketone.

### Résumé

La silylation de dérivés mono-aromatiques au moyen du système  $\text{HMe}_2\text{SiCl/Li/THF}$  conduit à des hydrogénosilanes fonctionnels nouveaux. Dans le cas particulier du *para*-crésol on peut ainsi aisément accéder à un analogue silicié d'une *ortho*-menthénone qui peut être réduite en menthénol correspondant. La cétone éthylénique  $\beta$ -siliciée dérivée de l'estragole donne, par hydrosilylation intramoléculaire, une cétone sila-bicyclique originale.

### 1. Introduction

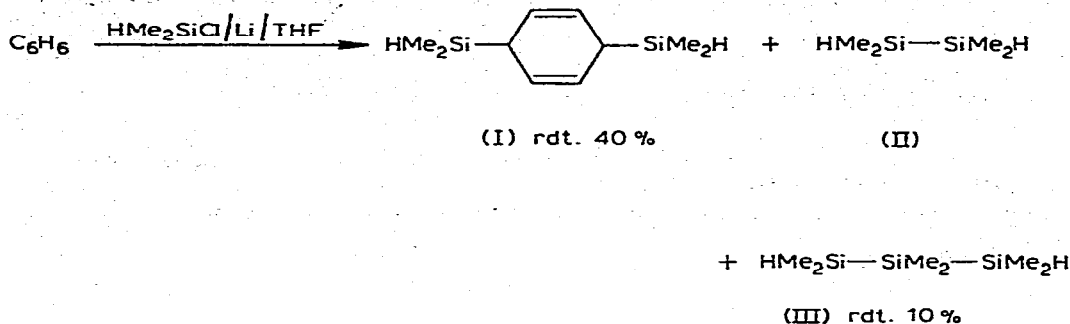
Le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  permet, selon un processus simple et rapide, la C-silylation de nombreux dérivés organiques fonctionnels [1]. Par contre, l'obtention de dérivés à liaisons  $\text{C-SiMe}_2\Sigma$  par addition de deux groupes  $\text{SiMe}_2\Sigma$  à des molécules insaturées n'a jusqu'ici été réalisée que dans trois cas: le butadiène [2], le benzène [3] ( $\Sigma = \text{OMe}$ ) et le styrène ( $\Sigma = \text{H, OMe}$ ) [4]. Etant donné les possibilités offertes par les hydrogénosilanes en synthèse, nous avons entrepris l'étude du système  $\text{HMe}_2\text{SiCl/Li/THF}$  comme agent de silylation, d'une part en série cyclodiénique en vue de la synthèse de dérivés sila-bicycliques [5], d'autre

part en série aromatique puisque la silylation dans cette série peut aussi être réalisée dans des conditions très douces [6]. Nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

## 2. Résultats

### Silylation du benzène

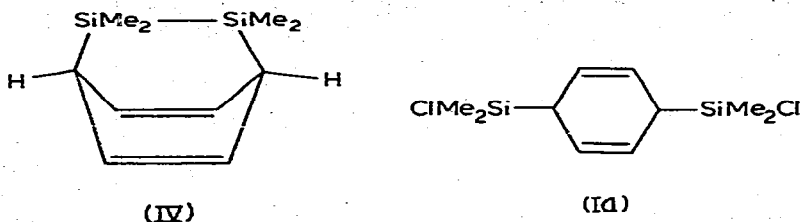
Le benzène réagit selon:



Le rendement obtenu pour I, qui est constitué des deux isomères *cis* et *trans* en parties à peu près égales, est nettement inférieur à celui que nous avons obtenu avec Me<sub>3</sub>SiCl (85%), ce qui s'explique par la formation bien connue, dans ces conditions, de polysilanes [7,8] parmi lesquels seul III, bien connu [9], a été isolé.

En outre, on trouve un résidu composé en majeure partie de deux produits dans la proportion 3/1: il s'agit vraisemblablement de deux isomères tétrasiliciés comme le laisse supposer la non-aromatisation à l'air et le spectre RMN qui montre un massif complexe des groupes SiMe<sub>3</sub> vers δ 0.1—0.2 ppm, un massif complexe à 3.90 ppm pour les ≧Si—H et un massif à 5.40 ppm pour les protons éthyléniques. Il nous a été impossible d'établir une structure pour ces deux dérivés, isolés en faible quantité (~10%).

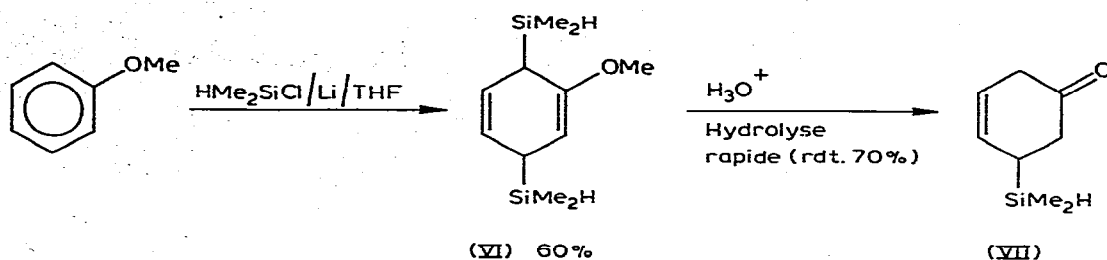
A partir de I (forme *cis*), nous avons tenté de synthétiser le disilane IV.



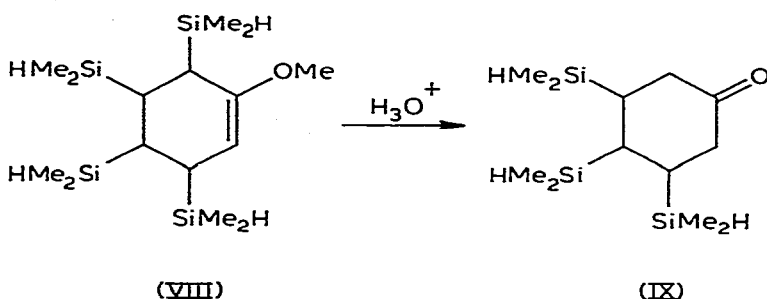
En effet, on pouvait penser que IV, comme ses homologues naphthalénique et anthracénique [10] serait un excellent précurseur de silylènes. En fait, nous n'avons pu synthétiser IV (via Ia) puisque l'halogénéation de I par CCl<sub>4</sub>—Pd/C conduit à PhMe<sub>2</sub>SiCl (V) (rdt. 80%) par aromatisation et monodésilylation.

### Silylation de l'anisole

La réaction peut s'écrire:



La réaction est en fait plus complexe puisqu'il apparaît des dérivés de tétrasilylation: après hydrolyse, il se forme également IX (rdt. 20%) issu vraisemblablement du dérivé tétrasilié VIII:

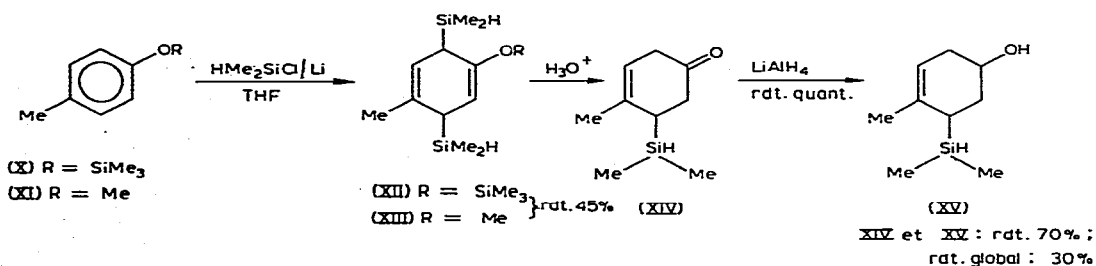


En effet, l'hydrolyse de la fonction éther d'énol s'accompagne de la scission de la liaison Si—C en  $\alpha$  du groupe carbonyle.

Notons que, comme son homologue triméthylsilié et pour les mêmes raisons [6b] VII est stable contrairement aux cétones du même type en série purement carbonée qui s'isomérisent très rapidement en cétones conjuguées.

### Silylation de dérivés du *p*-crésol

Les résultats peuvent être schématisés selon:

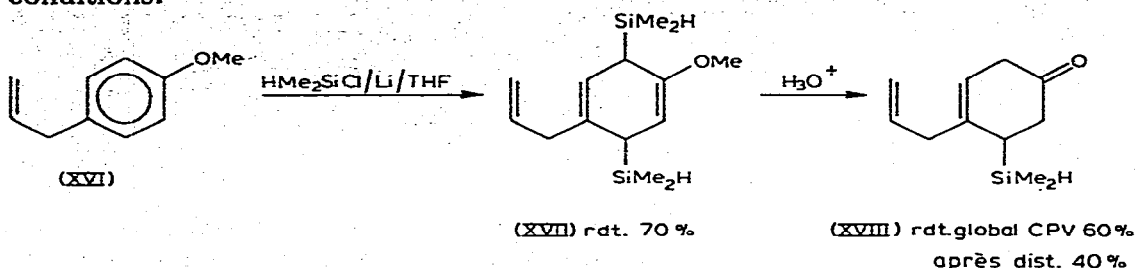


Ici encore nous avons mis en évidence des traces de produits polysiliés qui n'ont pas été étudiés.

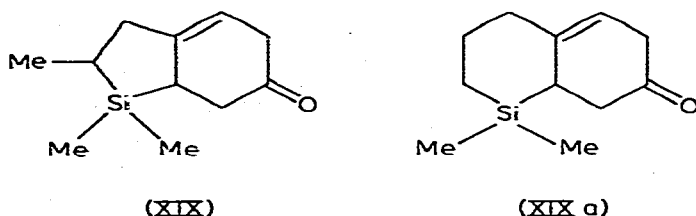
Les dérivés XIV et XV sont des analogues siliés d'une *ortho*-menthénone et d'un *ortho*-menthénol; signalons que les squelettes *ortho*-menthéniques sont par ailleurs particulièrement difficiles d'accès [11] en chimie organique pure. XIV possède une odeur de menthe douce.

### Silylation de l'estragole

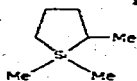
Ce dérivé confirme sa grande réactivité et l'inertie du groupe allyle dans nos conditions:



Par hydrosilylation intramoléculaire de XVIII (catalysée par  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ ), on peut envisager la formation presque univoque de XIX (et non de XIXa),



si l'on se réfère aux résultats déjà connus concernant l'hydrosilylation des pentène-4 yl hydrogénosilanes [12]. En effet la cétone obtenue possède, en RMN, un massif complexe à  $\delta$  0.92 ppm à rapprocher de la valeur 0.95 ppm (1 doublet) pour CC1(C)Si(C)C2=CC=C(C(=O)O)C=C2C1 [12]. La structure de XIX est compliquée par l'existence



de deux carbones asymétriques, la présence de deux diastéréoisomères possibles expliquant les 4 raies observées pour le groupe  $\text{SiMe}_2$  et les deux doublets superposés (3H) constituant le massif à  $\delta$  0.92 ppm. Il semble donc bien que, comme prévu, la réaction donne uniquement XIX et non XIXa.

*N.B.:* Nous devons signaler que nous avons également tenté d'utiliser comme agent de silylation le système  $\text{HMe}_2\text{SiCl/Mg/HMPT}$  qui nous avait précédemment permis de réaliser la silylation partielle (avec de très faibles rendements) de  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  [13].

En fait et cela est vraisemblablement dû en partie à des réactions de redistribution (formation à l'hydrolyse de polysiloxanes) les résultats n'ont pas été concluants. Toutefois, notons que le styrène conduit à  $\text{PhCH}(\text{SiMe}_2\text{H})\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{H})$  (XX) (rdt. 40%), produit déjà connu [4], alors que le diphenyl-1,1-éthylène donne  $\text{HMe}_2\text{SiCPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{SiMe}_2\text{H}$  (XXI) (rdt. 30%) dont la formation peut s'expliquer par les mécanismes que nous avons proposés dans une mise au point récente [1].

### Conclusion

Malgré l'aptitude du diméthylchlorosilane à donner des polysilanes en présence de lithium, nous avons pu réaliser de façon simple et rapide, avec des

rendements appréciables, la disilylation de composés aromatiques tels que le benzène et l'anisole: les dérivés obtenus sont en raison de leurs nombreux sites réactionnels des intermédiaires de synthèse: la présence de la fonction Si—H a permis, dans le cas de l'estragole, d'accéder à une cétone silabicyclique originale intéressante, au moins sur le plan théorique.

En outre, dans le cas du *p*-crésol, nous avons synthétisé deux analogues siliciés possédant le squelette *o*-menthénique, très difficile d'accès en série purement carbonée, ce qui ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de ce type de dérivés.

Signalons enfin que tous les produits synthétisés sont nouveaux.

### 3. Partie expérimentale

#### *Appareillage*

Il est constitué d'un ballon de Grignard de 500 ml à 4 tubulures, muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium. Le réacteur est en outre équipé de façon à travailler sous balayage lent d'azote sec (colonne à chlorure de calcium suivie d'un barboteur à acide sulfurique à l'entrée du dispositif).

#### *Réactions de silylation*

A une suspension de 1.8 g (0.25 mol) de lithium, finement granulé, dans 150 ml de THF déperoxydé anhydre et 0.1 mol du composé aromatique à silyler on ajoute, goutte à goutte, avec agitation, 30 g de  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  (environ 2 h), en refroidissant de telle manière que le milieu réactionnel soit maintenu vers 5°C.

L'addition terminée, l'agitation est poursuivie généralement pendant 5—24 h, en maintenant la température vers 10°C. Signalons que le milieu reste limpide assez longtemps avant que LiCl ne commence à précipiter. La réaction terminée, on ajoute vers 0°C, avec agitation, 100 ml de pentane sec; Li restant et LiCl sont filtrés et le filtrat évaporé sous le vide de la trompe à eau sans chauffer. Dans le cas (le plus fréquent) où LiCl précipite à nouveau, une deuxième extraction avec 50 ml de pentane achève la précipitation de LiCl qui est filtré. On évapore de nouveau le filtrat qui laisse le produit attendu, souillé uniquement du produit de départ qui n'a pas réagi. Les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 1.

#### *Hydrolyse des éthers d'énols*

Elle a été conduite comme indiqué au cours d'un travail antérieur [1].

#### *Synthèse de XIX*

XIII (1 g) est dissous dans 20 ml d'hexane, puis on ajoute un cristal de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissous dans une goutte de *i*-PrOH. On porte au reflux 24 h puis en évapore le solvant. La cétone brute obtenue est souillée de polymères. La cétone est obtenue à peu près pure par passage sur silice et élution avec un mélange pentane/éther 95/5.

TABLEAU 1

## CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS

Composé	Temps de réaction	Eb. (°C/Torr)	IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	RMN ( $\delta$ , ppm)	
I	10 h	110/25	C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3010, 1618 2120 1250, 870	1d (12H) à 0.07 et 0.13 J 3.5 Hz 2 SiMe <sub>2</sub> 1m (2H) à 2.30 2 CH-Si 1m (2H) à 3.77 2 Si-H 1m (4H) à 5.35 2-CH=CH-
VI	6 h	non distillé	OMe Si-H C=C(O) SiMe <sub>2</sub>	2820 2120 1670 1250, 880	1m (12H) à 0.24 2 SiMe <sub>2</sub> 1m (2H) à 2.54 2 CH-Si 1m (3H) à 3.58 O-CH <sub>3</sub> 1m (2H) à 3.92 2 Si-H 1m (1H) à 4.45 1-CH=C-O- 1m (2H) à 5.51 1-CH=CH-
VII	—	105/30	H-C=C Si-H C=O SiMe <sub>2</sub>	3020, 1645 2120 1720 1255, 880	1d (6H) à 0.06 J 3 Hz 1 SiMe <sub>2</sub> 1m (1H) à 2.14 1 CH-Si 1m (2H) à 2.40 1-CH <sub>2</sub> -CO- 1m (2H) à 2.71 =C-CH <sub>2</sub> -CO- 1m (1H) à 3.72 1 Si-H 1m (2H) à 5.62 -CH=CH-
IX	6 h	non distillé	Si-H C=O SiMe <sub>2</sub>	2120 1712 1255, 880	1m (18H) à 0.14 3 SiMe <sub>2</sub> 1m (3H) de 1.12-1.56 3 CH-Si 1m (4H) de 2.13-2.46 -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> - 1m (3H) à 3.90 3 Si-H 1s (9H) à 0.37 1-OSiMe <sub>3</sub> 1m (12H) de 0.2-0.5 2 SiMe <sub>2</sub> 1m (3H) à 1.84 =C-CH <sub>3</sub> 1m (2H) à 2.48 2 CH-Si 1m (2H) à 4.05 2 Si-H 1m (1H) à 4.64 CH=C-OSi 1m (1H) à 5.22 CH=C-Me
XII	12 h	non distillé	Si-H C=C(O) C=C SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	2120 1675, 1195 1640 1255, 880 840	1m (3H) à 1.73 =C-CH <sub>3</sub> 1m (1H) à 2.14 1 CH-Si 1m (2H) à 2.42 -CH <sub>2</sub> -CO- 1m (2H) à 2.65 =C-CH <sub>2</sub> -CO- 1m (1H) à 3.81 1 Si-H 1m (1H) à 5.24 CH=C-CH <sub>3</sub>
XIII	10 h	non distillé	OMe Si-H SiMe <sub>2</sub>	2820 2120 1255, 890	1d (6H) à 0.05 J 3.5 Hz 1 SiMe <sub>2</sub> 1m (3H) à 1.73 =C-CH <sub>3</sub> 1m (1H) à 2.14 1 CH-Si 1m (2H) à 2.42 -CH <sub>2</sub> -CO- 1m (2H) à 2.65 =C-CH <sub>2</sub> -CO- 1m (1H) à 3.81 1 Si-H 1m (1H) à 5.24 CH=C-CH <sub>3</sub>
XIV	—	125/30	Si-H C=O H-C(=C) SiMe <sub>2</sub>	2120 1715 3025 1255, 885	1d (6H) à 0.05 J 3.5 Hz 1 SiMe <sub>2</sub> 1m (3H) à 1.73 =C-CH <sub>3</sub> 1m (1H) à 2.14 1 CH-Si 1m (2H) à 2.42 -CH <sub>2</sub> -CO- 1m (2H) à 2.65 =C-CH <sub>2</sub> -CO- 1m (1H) à 3.81 1 Si-H 1m (1H) à 5.24 CH=C-CH <sub>3</sub>
XV	—	114/30	OH H-C(=C) Si-H SiMe <sub>2</sub> C-O	3320 3015 2120 1252, 890 1072	1m (6H) à 0.20 1 SiMe <sub>2</sub> 1m (3H) à 1.72 =C-CH <sub>3</sub> 1m (2H) à 3.96 Si-H + CH-O 1m (1H) à 5.20 CH=C-Me
XVII	20 h	non distillé	H-C(=C) OMe Si-H C=C(O) SiMe <sub>2</sub>	3070, 3000 2830 2125 1680 1255, 890	1m (12H) à 0.40 2 SiMe <sub>2</sub> 1s (3H) à 3.67 C-O-CH <sub>3</sub>

Continué

TABLEAU 1 (Continued)

Composé	Temps de réaction	Eb. (°C/Torr)	IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	RMN ( $\delta$ , ppm)
XVIII	—	98/2	H—C=C 1642, 997 Si—H 2130 C=O 1722 SiMe <sub>2</sub> 1260, 890	1d (6H) à 0.10 J 3.5 Hz 1 SiMe <sub>2</sub> 1m (1H) à 2.08 CH—Si 1m (2H) à 2.50 C—CH <sub>2</sub> —CO— 1m (4H) à 2.73 =C—CH <sub>2</sub> —CO— + =C—CH <sub>2</sub> —C= 1m (1H) à 3.85 1 Si—H 1m (4H) de 4.76—6.05 dont 1m à 5.36 pour —CH=C—C le reste pour —C—CH=CH <sub>2</sub>

## Bibliographie

- 1 R. Calas et J. Dunoguès, Novel Applications of Chlorosilane/Mg (or Li)/Donor Solvent Systems in Synthesis, *J. Organometal. Chem.*, Library, Vol. 2, 1976, p. 277, et références citées.
- 2 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
- 3 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 4 O.M. Nefedov, M.N. Manakov et A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 (1964) 395; D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et A.E. Bey, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4096; J. Dunoguès. Thèse d'Etat, Bordeaux, 1973, p. 13.
- 5 M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron*, in press.
- 6 (a) M. Laguerre, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) 49; (b) id., 120 (1976) 319.
- 7 H. Gilman et D.J. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2389.
- 8 P. Gerval, E. Frainnet, G. Lain et F. Moulines, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 548.
- 9 M. Kumada, M. Ishikawa et S. Maeda, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 478.
- 10 G.P. Peddle, D.N. Roark, A.M. Good et S.G. MacGeachlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2807; D.N. Roark et G.P.D. Peddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5838.
- 11 N. Lauder et R. Mechoulan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I, (1976) 484 et réf. citées.
- 12 J.W. Swischer et Hsiao-Hsiung Chen, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 83.
- 13 J. Dunoguès, R. Calas, J. Malzac, N. Duffaut et C. Biran, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C1.