

Preliminary communication

POLYADDITION DE GROUPES TRIMETHYLSILYLES AU GUAIAZULENE

G. FELIX, J. DUNOGUES,

*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Etain (CNRS L.A. 35),
 351, Cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

M. PETRAUD et B. BARBE

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

(Reçu le 20 juin 1983)

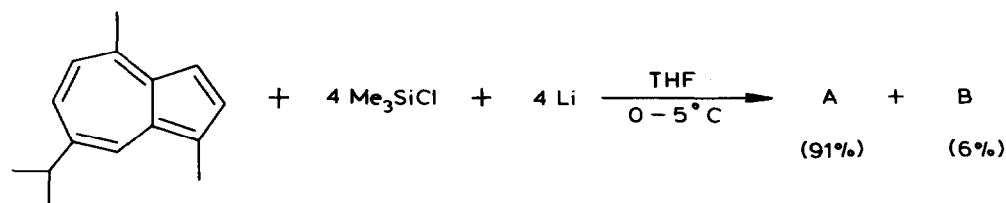
Summary

Direct silylation of guaiazulene affords a tetrasilylated derivative (yield 91%) as well as a hexasilylated compound resulting from the reductive dimerization. Both were identified by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Les azulènes constituent une famille de composés d'intérêt fondamental et appliqué. C'est un des groupes les plus caractéristiques des dérivés non benzénoïdes [1,2], qui possèdent des propriétés spectrales particulières [1], ayant des applications dans les colorants [1]. Produits naturels, divers azulènes ont des propriétés biologiques variées [3,4]: certains sont des antiallergiques [5]. Enfin, récemment, ils ont été utilisés dans la synthèse de nombreux cyclophanes [6,7].

La substitution électrophile directe de l'azulène se limitant à la position 1 avec, dans certains cas, une disubstitution-1,3 [8], nous avons pensé que la voie organosilicique, utilisée avec succès en série benzénique [9—11], pouvait être une voie d'accès aux azulènes polyfonctionnels. Nous rapportons ici nos premiers résultats obtenus avec le guaiazulène, produit naturel, facilement accessible [12].

Nous avons effectué la réaction suivante:



Les composés A et B sont séparés par filtration après dissolution du mélange dans l'acétone (B insoluble dans ce solvant, est facilement recueilli par filtration).

Les structures des composés A et B ont été établies par RMN du proton, du carbone 13 et par spectrométrie de masse.

Composé A

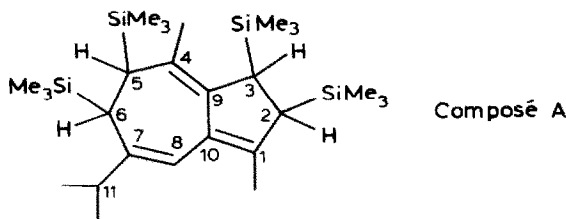
En spectrométrie de masse, nous observons notamment le pic moléculaire $M = 490$.

En RMN du proton (270 MHz), (δ (ppm), exprimé par rapport au TMS, solvant CDCl_3 , réf.int. CHCl_3), nous observons: 4s, $4 \times 9\text{H}$, 4SiMe_3 à -0.11 , -0.10 , -0.04 et 0.1 ; 1m, 6H, Me_2C entre 1.08 – 1.42 ; 1m, 8H, 2Me en 1 et 4, H(3) et H(5) entre 1.66 – 2.0 ; 1m, 1H, H(6) centré à 2.05 ; 1t large, 1H ($\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix}$) centré à 2.1 ; 1s, 1H, H(2) à 2.33 ; 1s, 1H, H(8) à 5.94 . (Les études

de découplage permettent d'attribuer H(2), H(3), H(4) et H(6)).

En RMN du ^{13}C (15.08 MHz) (solvant CDCl_3). Déplacements chimiques du diastéréoisomère le plus abondant ($\sim 80\%$), (carbones P: primaire, S: secondaire, T: tertiaire, Q: quaternaire). Nous observons: 6C éthyléniques (C(1), C(4), C(7), C(9) et C(10) non attribués): 1 T à 113.5 ; 5 Q à 119.6 ; 134.8 ; 140.6 ; 143.2 ; 145.3 . 9C saturés (8 signaux puisque les 2C du groupe i-Pr sont identiques): 3 P à 15.5 ; 22.6 et 38.1 ; (groupes CH_3 non liés au silicium); 5 T à 24.1 ; 28.0 ; 37.0 ; 40.1 ; 42.0 (C(2), C(3), C(5), C(6) et C(11) non attribués). 12 autres C saturés, 4SiMe_3 , 3 signaux P à -1.9 ; -1.1 ; $+0.3$ (2 signaux confondus).

Cette étude nous permet d'attribuer au composé A la structure suivante:



Composé B

Point de fusion: 283 – 284°C .

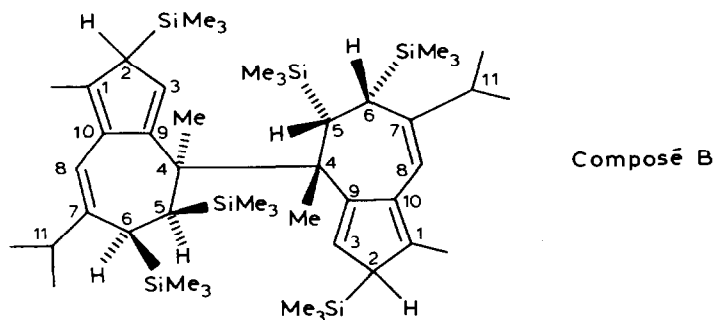
En spectrométrie de masse, on observe notamment le pic moléculaire pour $M = 834$.

En spectrométrie RMN du proton (90 MHz), 3s, $3 \times 18\text{H}$, 6SiMe_3 à -0.10 ; $+0.04$ et $+0.07$; 1d, $2 \times 3\text{H}$, $2\text{Me}_2\text{C}$, centré à 0.68 ; 1d, $2 \times 3\text{H}$, $2\text{Me}_2\text{C}$, centré à 1.06 ; 1s, $2 \times 3\text{H}$, 2Me portés par C(1) à 1.38 ; 1d, $2 \times 1\text{H}$, 2H(5) centré à 1.65 ; 1s, $2 \times 3\text{H}$, 2Me portés par C(4) à 1.82 ; 1t, $2 \times 1\text{H}$, 2H(2), centré à 2.0 ; 1m $2 \times 1\text{H}$, $2\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix}$, centré à 2.30 ; 1d de d, $2 \times 1\text{H}$, 2H(6), centré à 2.62 ; 1t, $2 \times 1\text{H}$, 2H(3) centré à 2.62 ; 1t, $2 \times 1\text{H}$, 2H(3)

centré à 4.58; 1d, $2 \times 1\text{H}$, 2H(8), centré à 5.73. $J_{5,6}$ 7 Hz. En appliquant la loi de Karplus ($C = 9.3 \cos^2 \theta - 0.28$), θ 28°, H(5) et H(6) sont en *cis*. J_{68} 1.8 Hz laisse supposer que H(6) et H(8) sont en position allylique. Dans la structure proposée, nous avons supposé que les groupes méthyles portés par les C(4) sont en *trans* l'un par rapport à l'autre, mais la RMN ne permet pas de l'affirmer.

En RMN du ^{13}C , le spectre indique la présence d'un seul diastéréoisomère. Nous observons 5 Q à 42.2 (C(4)); 129.7; 141.6; 143.4; 144.0 (C(1), C(7), C(9) et C(10) non attribués); 2T (éthyléniques) à 114.5 et 120.5 (C(3) et C(8) non attribués); 4T (saturés) à 22.3; 28.4; 29.3 (C(2), C(5) et C(6) non attribués); 43.3 (C(11)); 2P à 31.9 et 37.5 (Me en 1 et 4, non attribués); 1P à 20.7 (groupes Me portés par C(11)); 3P à - 2.77; 0.45 et 0.63 (carbones des groupes SiMe_3).

D'après ces résultats spectroscopiques, une seule structure convient:



En conclusion, le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ permet d'effectuer la polyaddition de groupes triméthylsilyles aux azulènes. Cette addition est en accord avec les mécanismes proposés par Hafner [13–15] lors de l'action des métaux alcalins sur les composés de la famille des azulènes.

Remerciements. Nous remercions B. Clin, Chargé de Recherche au CNRS pour son étude RMN à 270 MHz.

Bibliographie

- 1 D. Lloyd, *Carbocyclic Non Benzenoid Compounds*, Elsevier, Amsterdam, (1966), p. 188 et réf. citées.
- 2 K. Hafner, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 3 (1964) 165.
- 3 E. Rodriguez, G.H.N. Towers et J.C. Mitchell, *Phytochem.*, 15 (1976) 1513.
- 4 N.H. Fisher, E.J. Olivier et H.D. Fisher, *Progress in the Chem. of Nat. Prod.*, 38 (1979) 47.
- 5 R. Hamajima, K. Iwano et H. Okuda, *Yakugaku Zasshi*. 98 (1978) 1101 et 1108. cf. *Chem. Abstr.*, 90 (1979) 71947h et 104138d.
- 6 S. Itô, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 957 et réf. citées.
- 7 Y. Fuzakawa, M. Sobukawa et S. Itô, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 2129.
- 8 A.G. Anderson Jr, J.A. Nelson et J.J. Tazama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4980.
- 9 G. Félix, J. Dunogués, F. Pisciotti et R. Calas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 488.
- 10 G. Félix, J. Dunogués et R. Calas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18 (1979) 402.
- 11 G. Félix, M. Laguerre, J. Dunogués et R. Calas, *J. Chem. Res.*, (1980) 236.
- 12 Produit commercialisé par Janssen Chimica, Avenue du Général Leclerc 93500 Pantin.
- 13 K. Hafner et H. Welder, *Liebigs Ann. Chem.*, 606 (1957) 90.
- 14 K. Hafner, H. Delster et H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.*, 650 (1981) 8.
- 15 K. Hafner, C. Bernhard et R. Müller, *Liebigs Ann. Chem.*, 666 (1981) 35.