

Sur l'effet *ipso* du silicium lors de l'acylation du *m*-triméthylsilylanisole

B. Bennetau, M. Krempp et J. Dunoguès

Laboratoire de Chimie organique et organométallique (U.A. 35 CNRS), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 6 avril 1987)

Abstract

The acylation of *m*-trimethylsilylanisole which led to a significant amount of silylated acylanisoles was thoroughly investigated. This demonstrates with certainty that the *ipso* effect of the trimethylsilyl group generally admitted in this case is countered by the methoxy effect.

Résumé

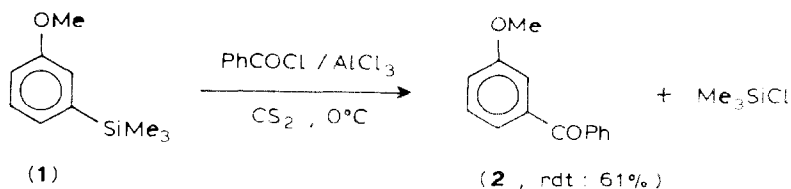
Un réexamen approfondi de l'acylation du *m*-triméthylsilylanisole a permis de mettre en évidence la formation d'acylanisoles siliciés en quantité importante. Cette étude montre, pour la première fois, de façon indiscutable que l'effet *ipso* du silicium, généralement admis dans ce cas, était contrecarré par l'effet du groupe méthoxyle.

Introduction

Dans le contexte de l'utilisation des organosiliciés en synthèse organique, une nouvelle chimie de substitution électrophile en série aromatique, orientée non par les effets de substituants, mais par l'effet *ipso* du groupe triméthylsilyle, découverte par Eaborn et al. [1], a été développée [1–7], notamment au Laboratoire [4,6,8,9]. Ainsi, par le biais de la silylation [10], la *para*-disulfonation [11] ou la *para*-diacétylation [12] du benzène ont pu être réalisées avec des rendements très satisfaisants, le silicium engagé étant récupéré lors de la fonctionnalisation.

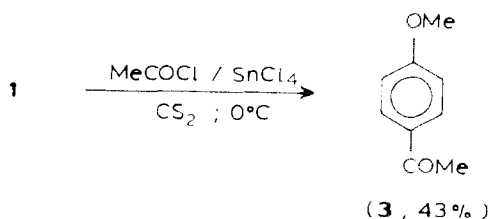
La recherche de réactions de substitutions sélectives en série aromatique constituant un enjeu fondamental et industriel important, nous avons entrepris de mieux cerner les limites de l'effet *ipso* du groupe silyle: Hashimoto [13] avait montré très tôt qu'il était loin d'être systématique.

Notre intérêt s'est porté sur le *m*-triméthylsilylanisole (**1**) car Eaborn et al. [14] avait indiqué que la benzoylation s'effectuait sélectivement en *m*éta:



Cette réaction constituait un résultat de base parce qu'elle prouvait que l'effet *ipso* du silicium était suffisamment important pour contrecarrer le fort effet *ortho* / *para* directeur du groupe méthoxyle.

Toutefois, sans que cela ait été soumis à publication, Häbich et Effenberger [15], même s'ils n'avaient pas envisagé la benzoylation, indiquaient que l'acétylation de **1** s'effectuait, bien qu'avec un rendement modeste (43%) exclusivement en *para*:

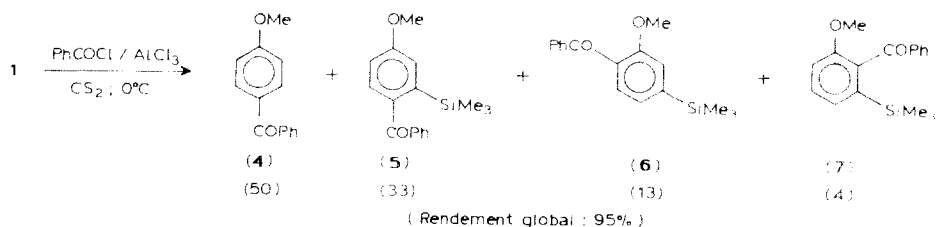


Dans ce cadre, avant même d'étudier d'autres réactions à partir de **1**, nous avons réexaminé son comportement respectivement vis-à-vis de PhCOCl et MeCOCl et nous rapportons ici les résultats obtenus lors de ces deux réactions.

Résultats

(i) Benzoylation de **1**

Les résultats de Eaborn [14] nous paraissant très importants, nous avons repris la réaction dans les mêmes conditions et obtenu les résultats suivants:



L'identification non ambiguë des trois composés les plus abondants n'a été possible qu'après une séparation délicate et une étude approfondie par RMN ^1H et ^{13}C (voir partie expérimentale).

Le produit le moins abondant **7** n'a pu être obtenu pur, car toujours souillé de **6**. Toutefois, compte tenu des données analytiques, la structure indiquée paraît la plus probable.

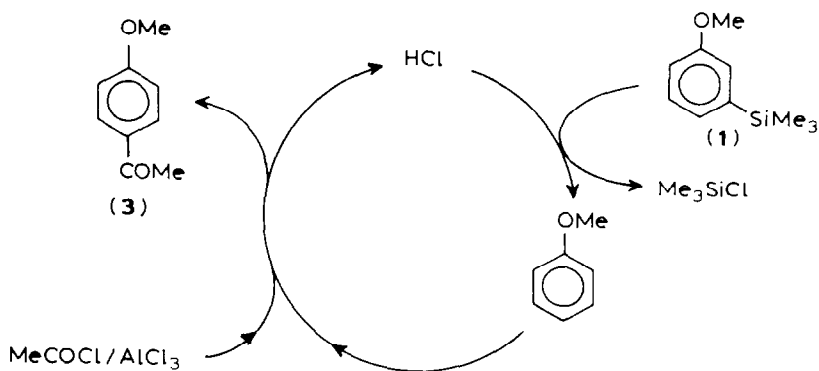


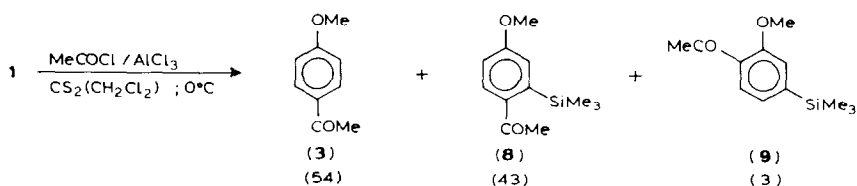
Schéma 1

Nous avons aussi effectué la réaction au reflux du sulfure de carbone, ce qui nous a conduits à un résultat identique.

Il faut souligner ici l'importance du dérivé **5** car il met en évidence, et de façon incontestable, le benzoylation directe de **1** en *para*. En effet, le résultat obtenu par Häbich [15] avec le chlorure d'acétyle ne pouvait à lui seul remettre en cause l'effet *ipso* du groupe triméthylsilyle puisqu'on pouvait imaginer que le produit **3** se formait par protodésilylation de **1** au moyen de traces de HCl, suivie d'acétylation de l'anisole formé selon le schéma 1. Ces considérations nous ont alors amenés à réexaminer cette deuxième réaction.

(ii) Acétylation de **1**

Dans nos conditions opératoires, la réaction n'est toujours pas sélective:



(Rendement global : 80%)

Ici encore, une étude approfondie de la réaction et notamment par RMN ¹H et ¹³C a été nécessaire pour identifier avec certitude les produits obtenus. Soulignons que le rendement obtenu pour **3** est sensiblement le même que celui obtenu par Häbich et Effenberger (43%) [15].

Nous avons vérifié que, dans les conditions de la réaction, les acylanisoles siliciés ne subissaient pas de désilylation et ne sont donc pas à l'origine de l'obtention de **3** et **4**.

Cette observation confirme que les résultats de Häbich et Effenberger ne permettaient pas à eux seuls de remettre en cause l'effet *ipso* (une trace de HCl pouvant toujours être présente dans le milieu).

Conclusion

L'ensemble de ces résultats complète ceux d'Effenberger et al. [15] et modifie bien évidemment la portée des possibilités synthétiques de la substitution électrophile dans la série des arylsilanes. Il est à craindre, au vu de la complexité de ces résultats que d'autres réactions doivent être mises en cause et l'on comprend mieux alors l'impossibilité d'acyler le diméthoxy-1,3- triméthyl-silyl-5 benzène en position 5 comme cela a été montré par Calas au Laboratoire [16].

Ces considérations ne doivent pas remettre en cause l'ensemble des substitutions orientées par l'effet *ipso* du silicium; toutefois, lorsque les effets des substituants sont puissants, l'effet devra être envisagé avec beaucoup de prudence.

Partie expérimentale

Benzoylation de 1

Dans un ballon de 100 ml à tubulure latérale équipé d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on introduit 1.1 g ($8 \times 10^{-3} M$) de chlorure d'aluminium, 10 ml de CS_2 . On ajoute, goutte à goutte, sous balayage d'argon, 1.2 g ($8 \times 10^{-3} M$) de $PhCOCl$ à $0^\circ C$. L'agitation est poursuivie 15 min à $0^\circ C$. L'anisole *méto*-silicié 1.5 g ($8 \times 10^{-3} M$) en solution dans 10 ml de CS_2 est ajouté, goutte à goutte, toujours à $0^\circ C$. L'agitation est alors poursuivie pendant 15 h à $0^\circ C$. Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé lentement avec 100 ml d'eau glacée saturée en NH_4Cl . La phase organique est ensuite lavée jusqu'à neutralité puis séchée. Après évaporation des solvants, on recueille 2 g d'un liquide visqueux de couleur brune.

Les produits ainsi obtenus sont alors séparés par chromatographie sur colonne de silice (70–230 Mesh) 30 g de silice pour 1 g de produit), en éluant d'abord avec un mélange pentane/toluène (1/1), puis toluène pur.

Identification des produits

La numérotation adoptée a été 1 pour le carbone lié au groupe OMe et 3 pour le carbone lié au groupe $SiMe_3$, ce qui permet de déduire le numéro des autres atomes du cycle aromatique principal. Par ailleurs les H dont l'attribution n'est pas précisée sont aromatiques.

4: F(EtOH) $63^\circ C$; (litt. [15] $61-62^\circ C$). IR: $\nu(C=O)$ 1660 cm^{-1} . RMN 1H (CCl_4/CH_2Cl_2) comme référence interne: 3.72 (s, OCH_3) 3H; 6.67 et 6.80 signaux AA' d'un spectre AA'XX' (2H) et 7.2–7.8 (m), 7H. RMN ^{13}C ($CDCl_3/TMS$): 163.4 (C(1) calc. 163.6) *; 130.3 (C(4) calc. 130.1).

5: F(EtOH) $78^\circ C$. IR: $\nu(C=O)$ 1665 cm^{-1} ; 1240–1250 et 770–800 cm^{-1} . ($SiMe_3$) RMN 1H (CCl_4/CH_2Cl_2): 0.35 (s, $SiMe_3$) 9H; 3.80 (s, $-OCH_3$) 3H; 6.6–7.8 (m) 8H. RMN ^{13}C ($CDCl_3/TMS$): 161.4 (C(1) calc. 162.9); 145.4 (C(3) calc. 142.7); 136.4 (C(4) calc. 135).

6: IR: $\nu(C=O)$ 1670 cm^{-1} ; ($SiMe_3$) 1250 et 840 cm^{-1} . RMN 1H (CCl_4/CH_2Cl_2): 0.30 (s, $SiMe_3$) 9H; 3.60 (s, OCH_3), 3H; 7–7.9 (m) 8H. RMN ^{13}C ($CDCl_3/TMS$):

* Nous ne donnons ici que les déplacements chimiques des atomes de carbones quaternaires. Les déplacements chimiques ont été calculés par la méthode des incréments. Pour le composé 1-X-2-Y-3-Z- C_6H_3 le déplacement chimique du carbone C(1) sera: $\delta(C(1)) = 128.7 + X_{ipso} - Y_{ortho} - Z_{méto}$. (D.F. Ewing, Org. Magn. Res., 12 (1979) 499).

156.8 (C(1) calc. 160.8); 145.7 (C(3) calc. 144.8); 129.5 (C(6) calc. 123.8).

7: IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1660 cm^{-1} , (SiMe_3) 1250 cm^{-1} . RMN ^1H ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 0.2 (s, SiMe_3) 9H; 3.6 (s, OCH_3) 3H; 6.6–7.8 (m) 8H.

Acétylation de **I**

Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit précédemment lors de la benzoylation. Les produits obtenus ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice (70–230 Mesh) en éluant avec un mélange toluène/chlorure de méthylène (1/3).

Identification des produits

3: F(EtOH) 38° C; litt. [15] F(Et_2O) 38–39° C IR: $(\text{C}=\text{O})$ 1670 cm^{-1} . RMN ^1H ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 2.30 (s, COCH_3) 3H; 3.64 (s, OCH_3) 3H; 4 raies 6.60, 6.75, 7.60, 7.75 (spectre AA'XX') 4H. RMN ^{13}C (CDCl_3): 163.7 (C(1) calc. 163); 130.5 (C(4) calc. 128.9).

8: IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1670 cm^{-1} ; $\nu(\text{SiMe}_3)$ 1230–1235 et 835 cm^{-1} . RMN ^1H ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 0.30 (s, SiMe_3) 9H; 2.42 (s, CH_3CO) 3H; 3.70 (s, OCH_3) 3H; 3.70 (s, OCH_3) 3H; massif essentiellement constitué de 4 raies centré 6.72 (1H, H(6)), 2 raies centrées à 7.19 (1H, H(2)), 2 raies centrées à 7.72 (1H, H(5)). RMN ^{13}C (CDCl_3): 162.4 (C(1) calc. 162.3); 145.2 (C(3) calc. 141); 135.2 (C(4) calc. 133.8).

9: F(EtOH) 58° C. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1670 cm^{-1} ; (SiMe_3) 1240 et 830 cm^{-1} . RMN ^1H ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 0.20 (s, SiMe_3) 9H; 2.40 (s, CH_3CO) 3H; 3.82 (s, OMe) 3H; 6.90 (s, 1H (H(5)), 2 raies centrées à 7.47 (1H, H(5)). RMN ^{13}C (CDCl_3): 158.2 (C(1) calc. 159.1); 148.1 (C(3) calcd. 144.2); 120.2 (C(6) calc. 122.6).

Remerciements

Nous tenons à remercier MM.B. Barbe et M. Pétraud (C.E.S.A.M.O., Université de Bordeaux I, F-33405 Talence), pour leur aide dans l'étude RMN ^{13}C de nos produits.

Bibliographie

- 1 C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 43.
- 2 I. Fleming dans, D. Barton et W.D. Ollis (Réd.), *Organic Silicon Chemistry*, Comprehensive Organic Chem. Pergamon Press, Oxford, Vol. 3, 1979, p. 359.
- 3 D. Häbich et F. Effenberger, *Synthesis*, (1979) 841.
- 4 R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 11.
- 5 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth, Londres, 1981.
- 6 (a) J. Dunoguès, *Chemtech*, (1982) 273; (b) *Ann. Chim.*, (1983) 135; (c) *L'Actualité Chimique*, (1986) 11.
- 7 W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- 8 (a) G. Félix, J. Dunoguès, F. Piscioti et R. Calas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1977) 488; (b) G. Félix, J. Dunoguès et R. Calas, *ibid.*, 5 (1979) 402; (c) G. Félix, M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Chem. Res.*, 3 (1980) 236.
- 9 J. Dunoguès, D. Youhouvoulou N'Gabé, M. Laguerre, N. Duffaut et R. Calas, *Organometallics*, 1 (1982) 1525.
- 10 M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 49.
- 11 P. Bourgeois et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 165.
- 12 M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 831.
- 13 T. Hashimoto, *Yakugaku Zasshi*, 5 (1967) 530; *Chem. Abstr.*, 67 (1967) 105.
- 14 K. Dey, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *Organometallics in Chem. Synth.*, 1 (1970/1971) 151.
- 15 D. Häbich, Thèse, Stuttgart, 1977. Travaux de D. Häbich et F. Effenberger.
- 16 R. Calas et J. Gerval, *C.R. Acad. Sci.*, 301 (1985) 1289.