

Preliminary communication

SYNTHESE NOUVELLE D'ALCYNES α -SILICIÉS

G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS (avec la collaboration technique de P. LAPOUYADE)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (no. 35), Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 31 juillet 1974)

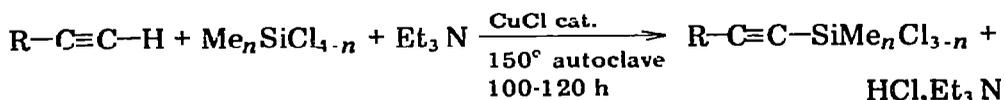
Summary

In the presence of catalytic amounts of copper(I) chloride, and at 150° in an autoclave methylchlorosilanes $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) react with terminal alkynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = n\text{-Bu, Ph}$) leading to the corresponding alkynylmethylchlorosilanes, $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$, in good yields.

La réactivité de la liaison silicium—carbone acétylénique a incité à la recherche de méthodes nouvelles de synthèse d'alcynes α -siliciés. Ainsi, dans le domaine de la substitution de l'hydrogène acétylénique par un groupe silyle, de nouvelles méthodes sont venues s'ajouter aux modes classiques de synthèse par voie organométallique [1] : des alcynes α -siliciés ont été préparés par action sur les alcynes vrais d'hydrogénosilanes ou de disilanes (Calas et Bourgeois [2]) de $\text{Me}_n\text{SiCl}/\text{Mg}$ (ou Li)/HMPT (Dunogués, Bourgeois, Pillot, Méréault et Calas [3]) ou d'agents de silylation puissants (dérivé disilicié de l'acétamide [4], *N*-triméthylsilylimidazole [5] ou triméthylsilylacétate d'éthyle [6]).

La parution des travaux de Sevin, Chodkiewicz et Cadiot [7] concernant la condensation d'halogénures d'allyle et de propargyle sur les alcynes vrais en présence de sels cuivreux nous amène à publier nos premiers résultats concernant l'action d'organochlorosilanes sur les alcynes vrais.

Nous avons préparé des alcynes siliciés selon la réaction schématisée par:



$\text{R} = n\text{-Bu, Ph}; n = 1, 2, 3$

Les réactions ont été effectuées en utilisant 0.1 mole d'alkyne vrai, 0.1 mole de triéthylamine, 0.3 mole de chlorosilane et environ 1.5 g de chlorure cuivreux.

Pour $n = 1$ ou $n = 2$ les produits formés $R-C\equiv C-SiMeCl_2$ et $R-C\equiv C-SiMe_2Cl$ sont facilement hydrolysables. Aussi les rendements ont-ils été calculés sur $R-C\equiv C-SiMe_3$ formé par méthylation de ces produits au moyen d'un grand excès de $MeMgI$, la condensation étant poursuivie pendant environ 100 h à fort reflux de l'éther.

Après hydrolyse, extraction, neutralisation, séchage et distillation, on a ainsi obtenu les alcynyltriméthylsilanes attendus.

Les rendements en alcynyltriméthylsilanes obtenus sont compris entre 60 et 80 % par rapport à l'alcyne vrai engagé.

Cette voie d'accès aux alcynes α -siliciés est intéressante puisque: elle ne fait appel qu'à des composés courants, elle nécessite seulement l'emploi catalytique de $CuCl$, aucun autre métal ou dérivé métallique n'intervenant dans la réaction, et elle permet surtout un accès aisé aux alcynylchlorosilanes.

Bibliographie

- 1 A.D. Petrov, V.F. Mironov, V.A. Ponomarenko et E.A. Chernyshev, *Synthesis of Organosilicon monomers*. Heywood and Co., Ltd., London, 1964, p. 199 à 256; W.E. Davidson et M.C. Henry, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 73; P. Cadot et W. Chodkiewicz dans H.G. Viehe (Réd.), *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker Inc., New-York, 1969, Chapitre 13, p. 928-932.
- 2 R. Calas et P. Bourgeois, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 268 (1969) 72.
- 3 J. Dunoguès, P. Bourgeois, J.-P. Pillot, G. Mèrault et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 4 J. Dédier et E. Frannelet, résultats non publiés.
- 5 R. Calas et P. Bourgeois, résultats non publiés.
- 6 Groupe de recherche de R. Calas, résultats non publiés.
- 7 A. Sevin, W. Chodkiewicz et P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 73.