

ACETYLATION DE DIMETHYL-1,1 SILACYCLOPENTENES-3. SYNTHÈSE DE CÉTONES ÉTHYLENIQUES β -SILICIEES

MICHELINE GRIGNON-DUBOIS, JACQUES DUNOGUES et RAYMOND CALAS (avec la collaboration technique de FRANÇOISE PISCIOTTI)

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

(Reçu le 10 avril 1975)

Summary

Acetylation of substituted or unsubstituted 1,1-dimethylsilacyclopent-3-enes by means of $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{AlCl}_3$ and $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{BF}_3$ occurs with ring opening and leads to two types of β -silylated ethylenic ketones: siloxanic ketones in the case of $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{AlCl}_3$, and β -fluorosilylketones with $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{BF}_3$.

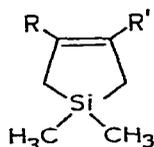
According to the substitution degree of the double bond of the starting silacyclopentenes, acetylation gives conjugated or unconjugated ketones, the latter resulting from the isomerization of the former ones. An interpretation of these results is proposed.

Résumé

L'acétylation de diméthyl-1,1 silacyclopentènes-3 substitués ou non au moyen de $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{AlCl}_3$ ou $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{BF}_3$ s'effectue avec ouverture du cycle et conduit à deux types de cétones éthyléniques β -siliciées: des cétones siloxaniques dans le cas de $\text{CH}_3\text{COCl}-\text{AlCl}_3$, et des β -fluorosilylcétones avec $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{BF}_3$.

Suivant le degré de substitution de la double liaison du silacyclopentène de départ, l'acétylation permet l'obtention de cétones conjuguées ou non, les produits conjugués résultant de l'isomérisation des cétones allyliques formées dans un premier stade. Une interprétation des résultats est proposée.

Dans le cadre d'une étude portant sur la réactivité de cyclènes siliciés vis-à-vis d'agents acylants, nous avons envisagé le cas des silacyclopentènes suivants (I à III) synthétisés selon des méthodes désormais bien connues [1,2,11].



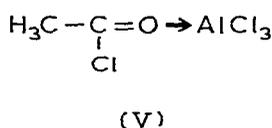
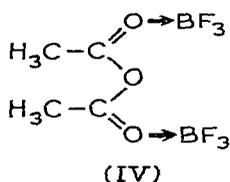
- (I, $R = R' = \text{H}$)
 (II, $R = \text{H}, R' = \text{CH}_3$)
 (III, $R = R' = \text{CH}_3$)

Ces substrats ont été mis à réagir, d'une part avec le couple anhydride acétique—trifluorure de bore (ce dernier employé sous forme d'éthérate), d'autre part avec le couple chlorure d'acétyle—chlorure d'aluminium.

Des études physico-chimiques [3,4] montrent que ces deux réactifs sont de nature bien différentes:

— le premier, peu polaire, existe sous la forme d'un complexe de stoechiométrie 2/1, IV, qui ne peut conduire en aucun cas à des ions acylium libres [3b] et constitue donc un agent acylant "doux".

— avec le chlorure d'acétyle au contraire, des ions CH_3CO^+ et AlCl_4^- coexistent avec le complexe très fortement polarisé V. Ce réactif constitue donc un agent acylant plus énergique que le précédent.



On est donc en droit d'attendre une réactivité différente des substrats envisagés vis-à-vis de ces deux réactifs et nous allons voir que, si sur le plan purement synthétique, les deux systèmes conduisent à des produits comparables, on peut malgré tout, à partir de nos résultats expérimentaux, envisager raisonnablement deux mécanismes différents pour expliquer leur formation.

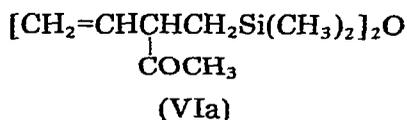
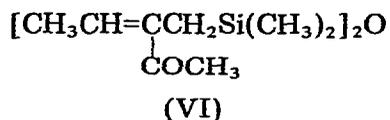
Résultats

Quel que soit l'agent acylant, la réaction a consisté en une acétylation de la double liaison et la rupture d'une liaison C—Si intracyclique.

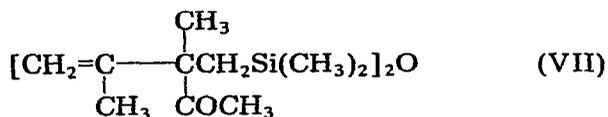
Cas du chlorure d'acétyle

L'utilisation du couple chlorure d'acétyle—chlorure d'aluminium a abouti dans tous les cas à un mélange de siloxanes et de polysiloxanes. Pour limiter la formation de ces derniers nous avons dû travailler à -30°C en solution dans le chlorure de méthylène.

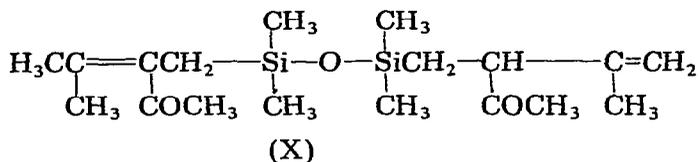
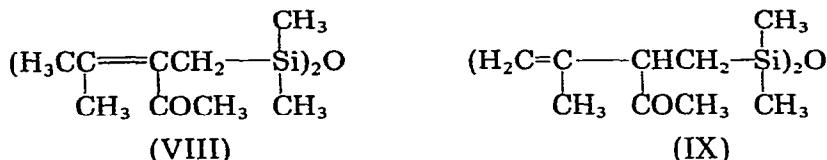
Le dérivé I nous a conduit au siloxane VI (rdt. 65%). Ce dernier doit provenir de l'isomérisation, au sein du milieu réactionnel, de son homologue non conjugué VIa.



En effet dans le cas du dérivé III, où une migration de la double liaison est rendue impossible par la présence d'un groupe alkyle nous avons isolé le siloxane non conjugué VII (rdt. 30%).



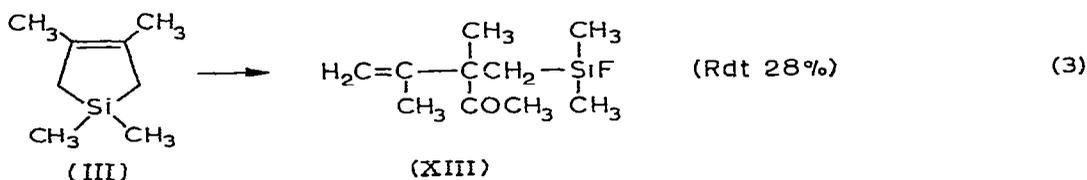
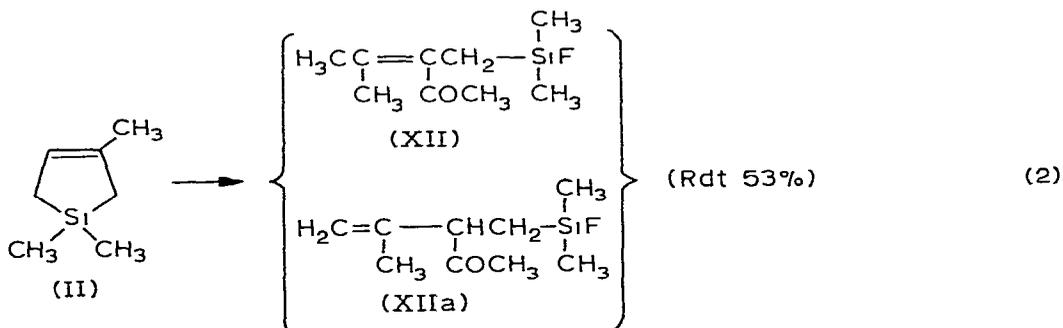
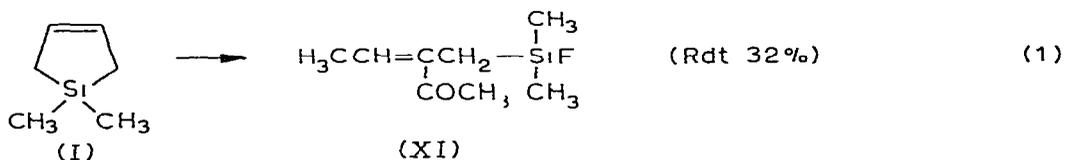
Le composé II conduit à un mélange des siloxanes VIII, IX et X, avec une nette prédominance de IX.



Nota: Par action du couple $\text{Ac}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ nous avons pu isoler IX exempt de VIII et X et de polysiloxanes, ce qui reflète bien le caractère doux de ce réactif, dont la structure est comparable à celle de $\text{Ac}_2\text{O}/\text{BF}_3$.

Cas de l'anhydride acétique

Nous avons opéré à -15°C en solution dans un excès d' Ac_2O . Dans les trois cas nous avons isolé des cétones éthyléniques fluorées conjuguées ou non (éqns. 1-3; XI à XIII).



En travaillant à -30°C nous avons pu obtenir la cétone XIIa exempte de son isomère conjugué. De plus XIIa, mis en présence du complexe $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{BF}_3$ en solution dans CH_3COOH , est intégralement converti en XII au bout de quelques heures.

A côté de ces composés apparaissent en faible quantité les siloxanes correspondants provenant de la scission de la liaison $\text{Si}-\text{F}$ (jamais plus de 8%).

Discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter les deux mécanismes (un pour chacun des réactifs étudiés) qui nous semblent être les plus probables en fonction des conditions opératoires.

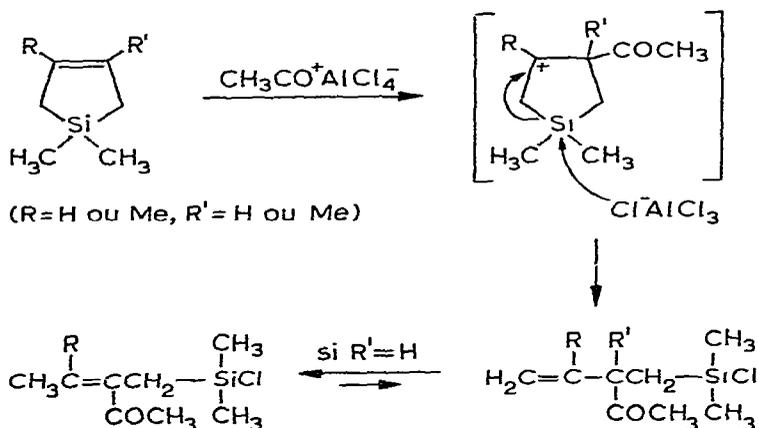
Nous admettrons, dans un premier stade, une acétylation classique de la double liaison.

Chlorure d'acétyle—chlorure d'aluminium

Les siloxanes isolés ne constituent pas les produits de la réaction proprement dite mais se forment à l'hydrolyse, à partir des dérivés chlorés correspondants.

Mécanisme de la réaction. En fonction des nombreux travaux effectués avec ce réactif [5a,b] il semble établi que la réaction fasse intervenir un carbocation intermédiaire résultant de la fixation d'un ion acylium à la double liaison. Celui-ci se stabiliserait par ouverture du cycle provoquée par l'attaque de AlCl_4^- sur le silicium (Schéma 1).

SCHEMA 1



Dans le cas où $\text{R}' = \text{H}$, le produit ouvert ainsi obtenu peut s'isomériser en cétone conjuguée (cas des dérivés I et II).

Ce mécanisme est comparable à celui proposé par R. Calas et coll. [6], dans le cas d'allylsilanes linéaires.

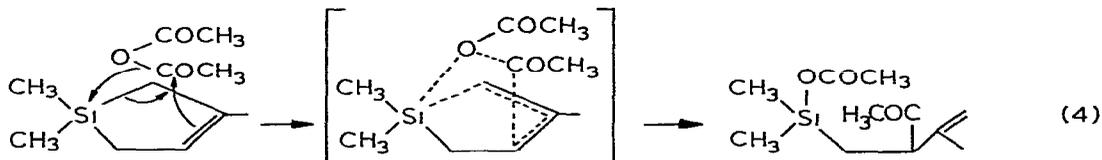
Anhydride acétique—trifluorure de bore

Comme nous l'avons souligné au début de la présente Note, le complexe

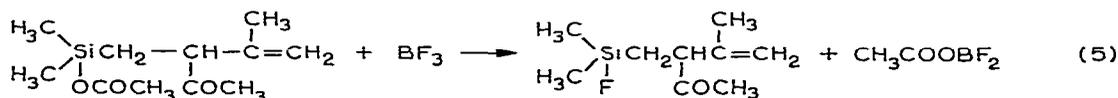
$\text{Ac}_2\text{O}-\text{BF}_3$, faiblement polarisé, est incapable d'engendrer des ions acétylium libres [3b]. De ce fait, un mécanisme par carbocation analogue à celui précédemment décrit est ici tout à fait improbable [7]. Il faut donc envisager dans ce cas l'intervention d'un mécanisme concerté où la molécule d'anhydride complexée par le catalyseur attaquerait la double liaison en même temps que l'oxygène simplement lié assisterait la rupture d'une des liaisons en β du groupe acétyle introduit [7].

Nous voyons qu'ici deux entités sont susceptibles de subir cette assistance: soit l'atome de silicium, soit l'un des atomes d'hydrogène en γ du groupe acétyle.

(a). *L'atome de silicium*. La réaction se déroulerait selon éqn. 4*:



Le produit ouvert ainsi obtenu devrait pouvoir conduire aux cétones fluorées observées par réaction avec BF_3 selon éqn. 5:

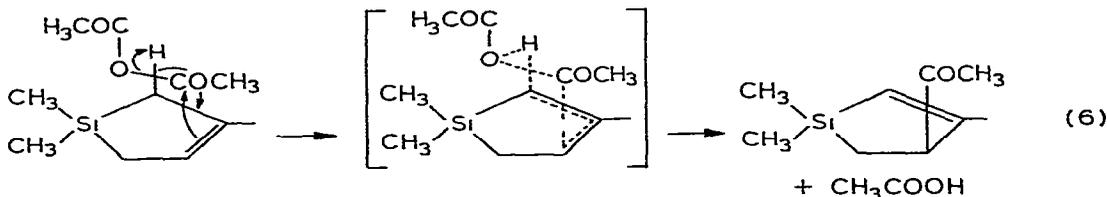


Dans le cas des composés I et II nous avons isolé les cétones α,β -éthyléniques. Il doit donc intervenir une isomérisation de la cétone non conjuguée au sein même du milieu réactionnel. La seule espèce susceptible d'induire cette isomérisation serait ici BF_3 .

Un essai d'isomérisation effectué sur XIIa a montré que dans les conditions où l'on opère (température: -15°C , dilution dans un excès d'anhydride acétique), BF_3 est incapable de provoquer cette transformation.

Or rappelons que II conduit dans ces conditions à un mélange des cétones conjuguée et non conjuguée XII et XIIa dans les proportions 1/3. Ce mécanisme ne peut donc rendre compte des résultats observés et doit être rejeté.

(b). *L'atome d'hydrogène en γ* . On aurait alors une acétylation classique

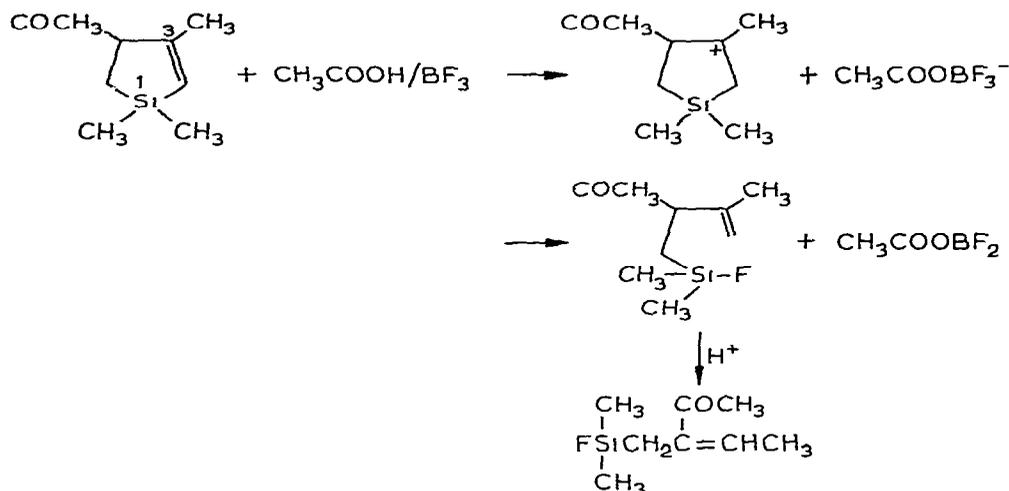


(éqn. 6)* conduisant à une cétone β,γ -éthylénique avec libération d'acide acétique [8]. Celui-ci complexé par le catalyseur pourrait provoquer l'ouverture du cycle par protonation de la double liaison** (Schéma 2), le couple $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{BF}_3$ est en effet un acide fort [9].

* Nous raisonnons sur II en représentant $\text{R}' = \text{CH}_3$ éventuellement par un tiret les mêmes considérations s'appliquent à I et III.

** Elle s'effectuera toujours sur le carbone 2: en effet, lorsque $\text{R} \neq \text{H}$ le carbocation ainsi formé sera stabilisé par effet +M du groupe alkyle. De plus les carbocations β -siliés sont plus stables que les carbocations α -siliés [10].

SCHEMA 2*



Bien que nos tentatives en vue d'isoler l'intermédiaire cyclique aient échoué ceci ne doit pas faire rejeter le mécanisme proposé.

En effet:

- le produit cyclique doit être très fragile du fait du caractère acide du milieu réactionnel.
- seul ce processus conduit à la libération d'acide acétique, qui permet de rendre compte de l'obtention des cétones conjuguées XI et XII.

Conclusion

Cette étude nous a permis d'obtenir des produits nouveaux qui peuvent être utilisés comme intermédiaires de synthèse.

A partir de nos résultats expérimentaux et des données de la littérature, nous avons proposé dans chaque cas une interprétation rendant compte des résultats obtenus.

Nous avons ainsi pu comparer les réactivités respectives des atomes d'hydrogène et de l'atome de silicium en position allylique. Si la scission Si—C a lieu dans tous les cas il faut toutefois souligner qu'avec $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{BF}_3$, c'est la liaison C—H qui est scindée en premier, la coupure Si—C n'étant provoquée que dans un deuxième stade par $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{BF}_3$ formé dans le milieu.

Partie expérimentale

Mode opératoire des réactions d'acétylation

Avec le chlorure d'acétyle. Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on introduit la totalité du chlorure d'acétyle et du

* Il n'est pas exclu que l'isomérisation de la cétone non conjuguée en cétone conjuguée intervienne avant l'ouverture du cycle.

silacyclopentène (rapport molaire 1/1) et le chlorure de méthylène (20 ml par 0.01 mole de cyclène). Le milieu étant refroidi à -30°C , on ajoute lentement le chlorure d'aluminium utilisé en quantité stoechiométrique. Après avoir laissé en contact pendant 2 h, le mélange réactionnel est versé sur de la glace. Après extraction au chlorure de méthylène et lavage de la phase organique, celle-ci est séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif et le produit réactionnel est distillé.

Avec l'anhydride acétique. Dans un appareillage identique au précédent et muni d'une ampoule à robinet, on introduit un équivalent de silacyclopentène et 4 équivalents d'anhydride acétique. Le catalyseur (1 équivalent) est additionné, goutte à goutte au milieu maintenu à une température comprise entre -15 et -12°C . Après avoir laissé en contact pendant 2 h le mélange est versé sur une solution glacée de carbonate de sodium, extrait à l'éther et lavé avec une solution de carbonate de sodium et enfin séché sur sulfate de magnésium. Le solvant est éliminé à pression atmosphérique.

Par distillation on isole les produits précédemment décrits.

Résultats analytiques

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 457, les spectres de RMN sur un appareil Perkin—Elmer R12 fonctionnant à 60 MHz, le benzène est la référence interne, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, s: singulet, d: doublet, q: quadruplet. Les résultats de la microanalyse et les spectres de masse (appareil AEI, type MS 12 fonctionnant à 70 eV) sont en accord avec les formules proposées.

Composé VI. Eb. = $143-145^{\circ}\text{C}/1$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4795$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ≈ 1680 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à ≈ 1650 cm^{-1} . RMN: (CCl_4) s (12 H) à 0.4; d (6 H) à 1.9; s (4 H) à 1.85; s (6 H) à 2.3; q (2 H) à 6.65. Le singulet à 1.85 ppm, attribuable au groupe CH_2 , est superposé à une des composantes du doublet (CH_3 porté par la double liaison) centré sur 1.9 ppm. Si le spectre est effectué en solution dans le benzène ces deux signaux se trouvent être alors nettement séparés.

Composé VII. Eb. = $115^{\circ}\text{C}/0.2$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4630$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ≈ 1730 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à ≈ 1610 cm^{-1} . RMN: (CCl_4) s (12 H) à 0.15; signal complexe à 4 composantes (4 H) à 1.1; s (6 H) à 1.4; s (6 H) à 1.7; s (6 H) à 2.0; massif large (4 H) à 5.0.

Composé IX. Eb. = $103-105^{\circ}\text{C}/0.25$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4590$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ≈ 1730 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à ≈ 1660 cm^{-1} . RMN: (CCl_4) s (12 H) à 0.1; signal complexe constitué de 8 composantes (4 H) à 1; s (6 H) à 1.7; s (6 H) à 2.05; signal complexe (2 H) à 3.3 ppm; massif large (4 H) à 4.9 ppm.

Composé XI. Eb. = $60^{\circ}\text{C}/80$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4450$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ≈ 1680 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à ≈ 1650 cm^{-1} . RMN (CCl_4) d (6 H) à 1.5; s (2 H) à 1.8; d (3 H) à 2.2; q (1 H) à 6.6.

Composé XII. Eb. = $93^{\circ}\text{C}/200$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4470$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ≈ 1650 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1610 cm^{-1} . RMN: (C_6H_6) d (6 H) à 0.3; s (3 H) à 1.65; s (3 H) 1.80; s (2 H) 1.8; s (3 H) 2.15.

Composé XIIIa. Eb. = $92-93^{\circ}\text{C}/200$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4315$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à ≈ 1730 ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ à ≈ 1660 cm^{-1} . RMN: (C_6H_6) 2 d (6 H) à 0.3; massif complexe (2 H) à 1,1; s (3 H) à 1.65; s (3 H) à 2; t (1 H) à 3.3. Signal large (2 H) à 4.9.

Composé XIII. Eb. = $100-102^{\circ}\text{C}/200$ torr; $n_{\text{D}}^{22} = 1.4330$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ à

≈ 1720 , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$. RMN (CCl_4) d (6 H) à 0.3; signal complexe (2 H) à 1.2; s (3 H) à 1.4; s (3 H) à 1.7, s (3 H) à 2.05; Signal large (2 H) à 5.

Bibliographie

- 1 J. Dunoguès, R. Calas, J. Dédier et F. Pisciotti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 2 J. Dunoguès, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas et F. Pisciotti, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 119.
- 3 (a) D. Cook, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 48.
(b) *Ibid.*, 40 (1962) 445.
- 4 A. Germain, A. Commeyras et A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 177.
- 5 (a) G.A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Interscience New York, 1964, Vol. III, Part. 2, Ch. XXXVII.
(b) J.K. Groves, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 73.
- 6 R. Calas, J. Dunoguès, J.-P. Pillot, C. Biran, F. Pisciotti et B. Arréguy, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 149.
- 7 M. Dubois et M. Cazaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 269.
- 8 M. Dubois et M. Cazaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 265.
- 9 V. Gold et T. Riley, *J. Chem. Soc.*, (1961) 1676.
- 10 H.L. Hase et A. Schweig, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1759.