

SILYLATION DE DERIVES CARBONYLES α,β -ACÉTYLENIQUES. SYNTHÈSE D'ALLENOSILANES

G. MERAULT, P. BOURGEOIS, J. DUNOGUES et N. DUFFAUT*

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 21 janvier 1974)

Summary

In the presence of magnesium and in hexamethylphosphoric triamide (HMPT), trimethylchlorosilane reacts with α,β -acetylenic ketones to give in most cases 1,4 addition of two trimethylsilyl groups to the conjugated system: allenoxysilanes, which constitute a new class of organometallic compounds, are formed. These upon hydrolysis give the corresponding silylated α,β -ethylenic ketones. Other reactions also take place: complete reduction of the carbonyl group giving polysilylated allenes; reductive duplication accompanied by *O*-silylation, and enolization. α,β -Acetylenic aldehydes give the same type of reactions.

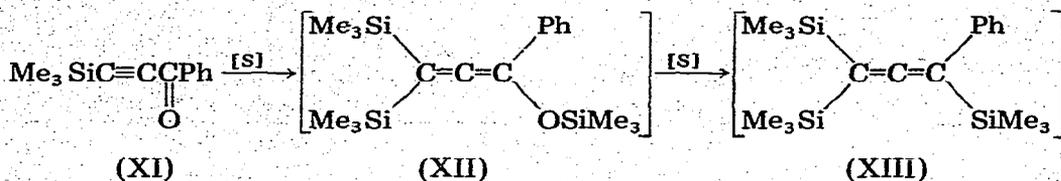
Résumé

En présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), le triméthylchlorosilane réagit avec les cétones α,β -acétyléniques pour donner dans la plupart des cas une addition de deux groupements triméthylsilyles en 1,4 au système conjugué. Nous synthétisons ainsi des allénoxysilanes, composés non décrits auparavant. L'hydrolyse de ces derniers permet d'accéder aux cétones α,β -éthyléniques siliciées correspondantes. Nous observons, par ailleurs, d'autres types de réactions: réduction totale du carbonyle conduisant à des allènes polysiliciés, duplication réductrice accompagnée de *O*-silylation, éno-lisation. Les aldéhydes α,β -acétyléniques donnent des réactions du même type.

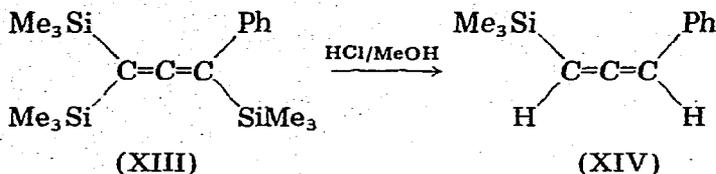
Introduction

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des réactions entre les dérivés fonctionnels α,β -insaturés et les réactifs organosiliciés, en particulier les hydrogénosilanes [1, 2] et plus récemment le système organochlorosilane/magnésium/solvant complexant [3, 4].

* Groupe de Recherche de Monsieur R. Calas.



L'allène XIII subit, en milieu acide, une double désilylation conduisant au dérivé XIV par ailleurs préparé et décrit par West [11] :

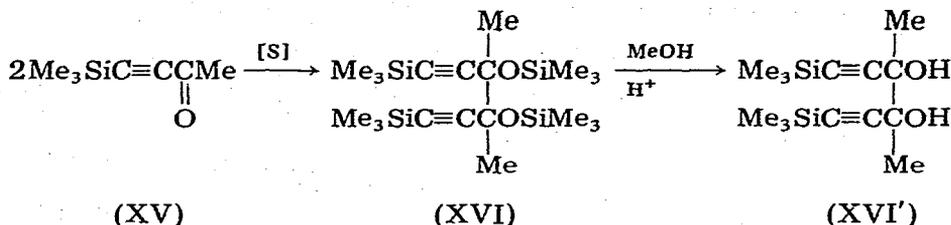


B. Cétones énolisables

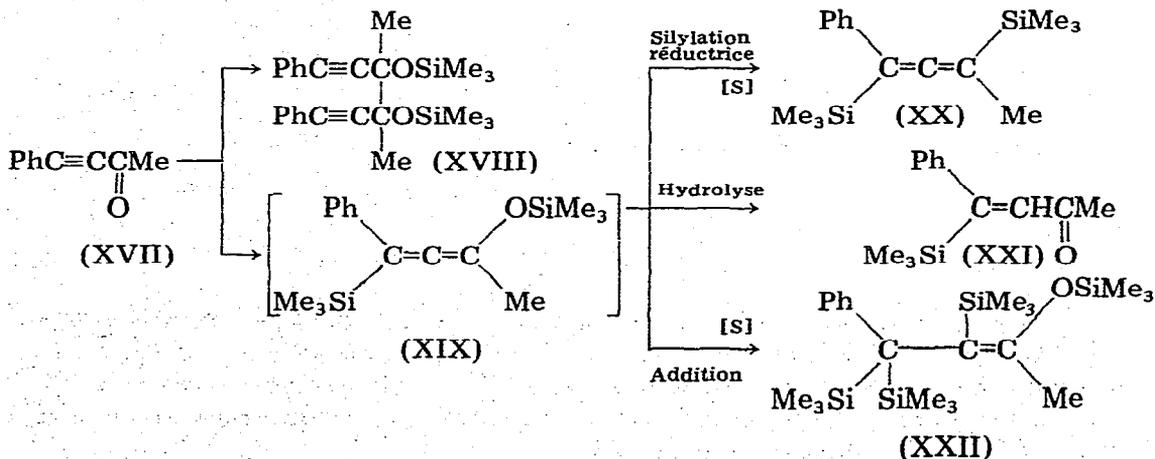
Nous avons envisagé successivement des cétones de formule générale $\Sigma\text{C}\equiv\text{CC}(=\text{O})\Sigma'$ dans lesquelles Σ' est un groupement pouvant s'énoliser, mais d'encombrement stérique variable.

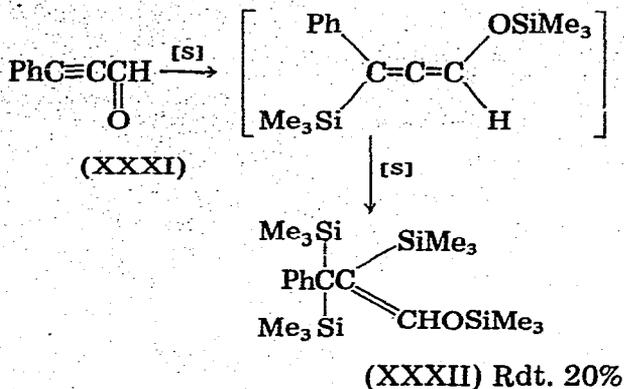
1. $\Sigma' = \text{groupement méthyle}$. Nous avons étudié l'action du système [S] sur la triméthylsilyl-4 butyne-3 one-2 d'une part, XV, et sur la phényl-4 butyne-3 one-2, XVII, d'autre part.

Avec XV la silylation conduit au dérivé de duplication réductrice O-silié, XVI. La méthanolyse de ce dernier, en milieu acide, conduit au pinacol XVI' :

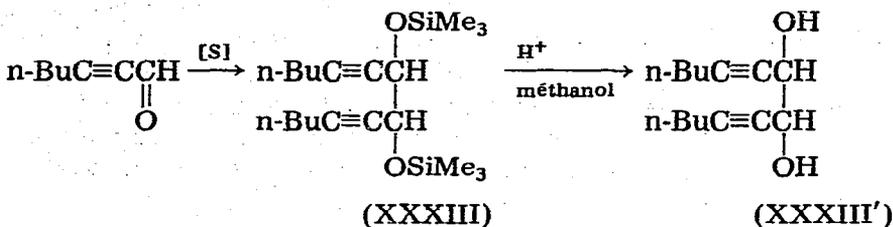


A partir de la cétone XVII, nous obtenons les résultats suivants:





Dans le cas de l'heptyne-2 al-1, les seuls produits identifiés sont les dérivés correspondant à la duplication réductrice:



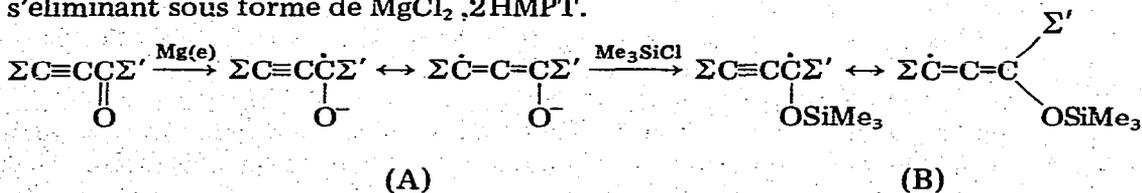
Discussion

On peut remarquer tout d'abord que les composés obtenus proviennent de deux types de réactions du système [S]: (A) les réactions initiales de silylation du système conjugué et (B) les réductions qui, à notre avis, interviennent à partir des allénoxysilanes formés intermédiairement.

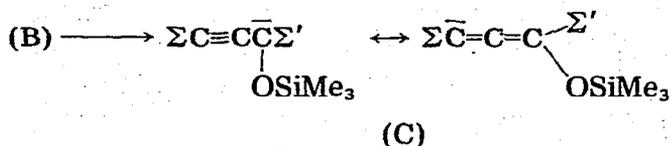
A. Réactions initiales

Nous pouvons reprendre pour interpréter nos réactions le mécanisme proposé par Calas et al. pour expliquer la silylation par le système [S] de composés carbonyles α,β -éthyléniques [4]: sans rejeter totalement l'hypothèse d'une silylation par $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ [13], les auteurs envisagent un processus dont la phase initiale est la formation d'un anion-radical. Ceci nous amène à proposer le mécanisme suivant:

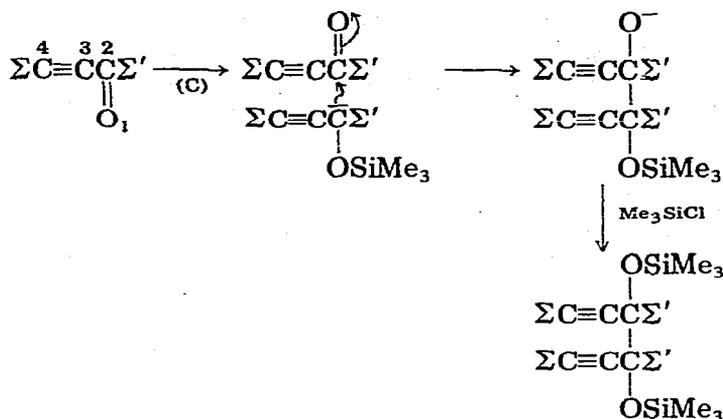
(a) formation d'un anion-radical (A) qui peut fixer un groupe SiMe_3 pour donner un radical *O*-silié (B) (stabilisé comme (A), par conjugaison), le chlore s'éliminant sous forme de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HMPT}$.



(b) Les réactions étant effectuées dans l'HMPT, milieu riche en électrons solvatisés, (bien que la duplication de (B) ne soit pas impossible), nous pensons que (B) conduira très facilement à un anion (C):



(c) Selon la nature de Σ et Σ' , l'anion (C) pourrait subir deux évolutions: 1, une réaction de duplication réductrice par attaque nucléophile par l'anion (C) d'une molécule de départ:



Nous avons écrit une duplication 2,2' mais on pourrait envisager aussi la duplication en 4,4' ou 2,4'. Ceci appelle les remarques suivantes:

pour que la duplication réductrice ait lieu, il faut qu'un certain caractère δ^+ apparaisse sur le carbone de la molécule de départ qui subira l'attaque. Il faut donc que Σ' ne soit pas trop donneur ou que ce caractère δ^+ ne soit pas affaibli par une conjugaison complémentaire. Ainsi cela explique pourquoi la duplication réductrice a été observée avec $\Sigma' = \text{H}$ ou Me , ces groupes étant moins donneurs que *t*-Bu, *i*-Pr et cyclohexyle. Il faut en outre que Σ intervienne dans le même sens et en particulier que ses effets électroniques n'entraînent pas une diminution de cette charge δ^+ susceptible d'apparaître. Ainsi avec $\text{PhC} \equiv \text{CC}(=\text{O})\text{Me}$ la duplication réductrice est défavorisée du fait de la conjugaison du système $-\text{C} \equiv \text{CC}(=\text{O})\text{Me}$ avec le groupe phényle (ce dernier résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de la silylation de $\text{PhCH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{Me}$ [3a] où la réaction de duplication réductrice n'est pas prépondérante).

De plus, des considérations d'ordre stérique permettent d'expliquer la réactivité des carbones en 2 et 2' par rapport à ceux situés en position 4 et 4': en effet, dans tous les cas où nous avons observé cette duplication, Σ' était moins volumineux que Σ .

2, Lorsque la duplication réductrice est défavorisée pour les raisons que nous venons d'indiquer ci-dessus, la silylation intervient de manière prépondérante et on constate qu'elle a toujours lieu en 4.

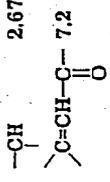
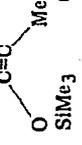
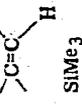
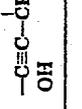
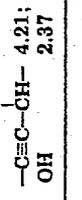
Ce résultat pourrait être relié aux stabilités relatives des carbanions alléniques et propargyliques (voir (C)). Toutefois dans la plupart des cas envisagés il semble difficile de prévoir laquelle des deux formes sera la plus favorisée.

Dependent avec la cétone VII, on peut penser que la forme allénique plus conjuguée que la forme propargylique sera plus stable et dans ce cas justifier la silylation en 4 par des considérations électroniques:

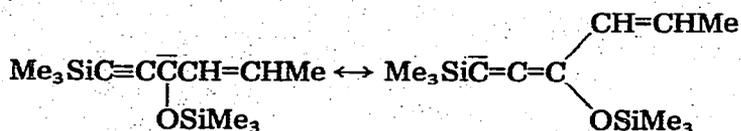
TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSES PREPARES

Composé	Eb. (°C/mm) Rdt ou F (°C/%) solvant)	n _D ²⁰	Analyse trouvée (calculé) (%)			IR ν(cm ⁻¹)	RMN δX10 ⁶ TMS
			C	H	Si		
II	120/1 70	1.4565	58,95 (58,53)	10,85 (10,97)	25,10 (25,60)	C=C=C 1920 SIME ₃ 0,17	
III	115/25 80	1.4590	60,88 (60,93)	10,69 (10,93)	21,84 (21,87)	SIME ₃ ^e 0,17 et 0,10 >CH-C(=O)-	
V	125/1 65	1.4549	70,54	11,74	11,48	SIME ₃ 0,10 et 0,15	
VI	130/25 80	1.4545	(70,00)	(11,66)	(11,66)	>C=CH-C(=O)- 6,63 triplet, J 19 Hz (E) 6,90 triplet, J 7 Hz (Z)	
IX ^a	42					=CHC(=O)- 7,27; CH _A =CH _B -Me: Me 2 et 1,86 HA 6,23; HB 6,82; 0,17 et 0,13;	
X ^a	80/1 b	28				SIME ₃ ^e 0,17 et 0,13; HA Me 1,8 et 1,7, H _A 5,41; HB 5,68.	
XIII ^{a,c}	65					SIME ₃ 0,13 SIME ₃ ^e 0,13 et 0,20; Ph 7,28 SIME ₃ 0,16;	
XIV						H-C(=CH)-Si 5,80 doublet et 5,32 doublet;	
XVI	115/2 60	1.4509	56,95 (56,33)	9,86 (9,85)	25,88 (26,29)	Ph 7,15 SIME ₃ 0,12	
XVI'	94/méthanol	85	59,42 (59,60)	9,24 (9,22)	19,85 (19,90)	SIME ₃ 0,12;	
XVII	124/méthanol	10	71,18 (71,88)	7,81 (7,83)	12,10 (12,90)	-C(=CCMe ₂) SIME ₃ 1,43; OH 2,43 0,23; Ph 7,20;	
XX	130/2 55	1.5139	69,13 (69,06)	9,23 (9,35)	20,32 (20,14)	-C(=C(Me)- SIME ₃ ^e 1,66 0,10 et 0,17; >C=C- Me 1,75; Ph 7,12	

XXIV	110/2 ^d	40	1.4572	57.52 (57.32)	10.84 (10.82)	26.72 (26.75)	C=C=C	1915	SiMe ₃ 	0.10; 0.87 et 0.97
XXV	105/25 ^d	80	1.4642	59.45 (59.50)	10.75 (10.74)	22.97 (23.14)	C=O C=C	1690 1640	SiMe ₃ 	0.10 et 0.17; 1.07 et 1.16;
XXVI	85/25 ^d	25	1.4564	60.10 (60.00)	9.95 (10.00)	22.95 (23.33)	C≡C C=C	2140 1640	 SiMe ₃ 0.13;	2.67, septuplet; 1.60 et 1.73
XXVIII	125/1 ^d	40	1.4523	60.35 (60.12)	10.24 (10.75)	23.15 (20.00)	C=C=C	1915	SiMe ₃ 	0.10
XXIX	160/25 ^d	80	1.4879	63.93 (62.82)	10.84 (10.03)	20.00 (19.85)	C=O C=C	1690 1540	SiMe ₃ 	0.10 et 0.17 7.15
XXX	130/25 ^d	25	1.4780	63.55 (63.82)	10.38 (10.65)	19.84 (19.90)	C≡C C=C	2140 1640	SiMe ₃ 	0.17
XXXI				59.23 (59.60)	10.00 (9.98) [#]	26.61 (26.50)			SiMe ₃ 	-0.25, 0.05, 0.25; 6.20; (Ph 7.10)
XXXII	115/1	40	1.4602				C≡C C-OSi	2220 1090	SiMe ₃ 	0.13
XXXII'	81/méthanol	85		75.69 (75.70)	9.92 (9.90)		C≡C O-H	2220 3300		4.21; 2.37

^a La silylation de 33,2 g (0,2 mole) de VII nécessite l'emploi de 9,6 g (excès) de magnésium en poudre, ceci afin de réaliser la réduction de l'aldénoxyane VIII et X. Les composés IX et X n'ont pas été séparés; les déterminations physico-chimiques ont été réalisées à partir du mélange. De même, la silylation de 0,1 mole de XI nécessite l'emploi de 0,2 at. g. de magnésium (à cause de la réaction de réduction de XII et XIII. ^b Température de distillation du mélange de IX et X. Le produit XIII que nous obtenons est souillé de XII. La préparation de ces deux composés s'étant avérée difficile, nous avons effectué l'hydrolyse du mélange et avons pu isoler le dérivé XIV analogue à celui décrit par West [11]. ^c Ces dérivés ont d'abord été séparés par chromatographie préparative (appareil Carlo-Erba, modèle P, colonne silicose SE 30, 25% sur chromosorb P). Les produits ont été ensuite distillés de manière à déterminer leur point d'ébullition. ^e Quand les groupes SiMe₃ ont des signaux distincts, il est vraisemblable, comme cela a déjà été proposé par Leroux et Mantione [8], que celui qui est le plus déblindé se trouve en *cis* par rapport au groupe -C=O.



Les facteurs stériques expliqueraient aussi la silylation en 4; en effet d'une manière générale l'encombrement est plus important au niveau du carbone en 2 qu'au niveau du carbone en 4.

Remarque: la formation des énoxysilanes acétyléniques obtenus à partir des cétones XXIII et XXVII peut être expliquée par action du système [S] sur la forme énolisée de la cétone. L'HMPT étant un solvant énolisant.

B. Réduction des allénoxysilanes

Calas et al. [13] ont proposé un mécanisme pour expliquer la silylation réductrice des alcoxysilanes benzyliques ou allylique (passage de >COSi< à >CSi<).

Les réactions de réduction que nous observons à partir des allénoxysilanes n'intervenant que lorsque le groupement OSiMe_3 est en position benzylique ou allylique, nous pensons que ce mécanisme peut également être appliqué.

Mode opératoire

Les cétones α,β -acétyléniques ont été préparées selon la méthode proposée par Birkofer et al. [14].

1. *Silylation de I.* A 250 ml de HMPT, 4.9 (0.2 at. g) de magnésium en poudre et 65 g (excès) de Me_3SiCl , nous ajoutons, goutte à goutte et avec agitation, 32.4 g (0.2 mole) de I. La réaction est exothermique et l'addition est réglée de manière à ne pas dépasser 60° environ dans le milieu réactionnel. Celle-ci terminée, on laisse le mélange 2 h environ à la température ambiante, puis on le porte à 70° environ, jusqu'à disparition complète du magnésium (6 h environ). Le ballon est refroidi puis le contenu est versé dans un bécher contenant de l'eau glacée et de l'éther. La phase organique est lavée jusqu'à neutralité par de l'eau glacée puis séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation de l'éther, on recueille 45 g de II (Eb. = $120^\circ/1$ mm, Rdt. 70%).

2. *Hydrolyse de II.* A 8.2 g (0.04 mole) de II, sont ajoutés 20 cm^3 de méthanol et 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Une réaction exothermique a lieu; lorsque le mélange est revenu à la température ambiante, celui-ci est chauffé 2 h environ au reflux du méthanol. Le milieu est alors neutralisé, l'alcool éliminé sous vide (trompe à eau). Le liquide résiduel est versé dans l'eau puis extrait à l'éther. La phase organique est séchée et l'éther évaporé. Nous recueillons ainsi 5.2 g de III (Eb. $115^\circ/25$ mm, Rdt. 80%).

La silylation des autres composés s'effectue suivant un mode opératoire identique. De même, l'hydrolyse des dérivés siliciés obtenus est réalisée selon le processus décrit ci-dessus.

Les caractéristiques physiques et physico-chimiques des divers produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 3.

Conclusion

La silylation des cétones et des aldéhydes α,β -acétyléniques, constitue un nouvel exemple de création de la liaison Si—C au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$.

Par cette voie, nous avons pu accéder notamment à une nouvelle famille de composés organosiliciés: les allénoxysilanes. Ces derniers sont d'excellents intermédiaires de synthèse de cétones α,β -éthyléniques siliciées et d'allènes polysiliciés qui, eux-mêmes, peuvent être à l'origine de nouvelles synthèses purement organiques.

L'extension de ce type de réaction de silylation à d'autres composés fonctionnels tels que les imines α,β -acétyléniques a par ailleurs déjà été envisagée [15].

Remerciements

Nous tenons à remercier MM. M. Pétraud et J. Dédier pour l'aide apportée lors de l'interprétation des spectres de RMN. Nous associons à ces remerciements M.B. Barbe pour sa collaboration lors des chromatographies préparatives.

Bibliographie

- 1 L.N. Mashlyakovskii et L.F. Chelpanova, Zh. Obshch. Khim., 35 (1965) 2009.
- 2 E. Frainnet, Pure Appl. Chem., 19 (1969) 489.
- 3 (a) R. Calas, J. Dunoguès et M. Bolourtchian, J. Organometal. Chem., 26 (1969) 195;
(b) M. Bolourtchian, P. Bourgeois, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem., 43 (1972) 139, etc.
- 4 J. Dunoguès, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 57 (1973) 55.
- 5 N.V. Komarov, U.B. Pukhnarevich, S.P. Sushchinskaya, G.A. Kalabin et V.G. Sakharovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1968) 4839.
- 6 N.V. Komarov et S.V. Kirpichenko, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., (1970) 2288.
- 7 G. Mérauit, J.-P. Picard, P. Bourgeois, J. Dunoguès et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 42 (1972) C80.
- 8 R. Mantione et Y. Leroux, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 5.
- 9 R.A. Félix et W.P. Weber, J. Organometal. Chem., 37 (1972) 2323.
- 10 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organometal. Chem., 24 (1970) C51.
- 11 R. West et G.A. Gornowicz, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1720.
- 12 J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 20 (1969) P20.
- 13 Groupe de Recherches de R. Calas, à paraître.
- 14 L. Birkofer, A. Ritter et H. Uhlenbrauck, Chem. Ber., 96 (1963) 3280.
- 15 P. Bourgeois, G. Mérauit et R. Calas, à paraître.