

Preliminary communication

**C-SILYLATION D'ALDEHYDES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES AU MOYEN DE CHLOROSILANES**

J. DUNOGUÈS, A. EKOUYA, N. DUFFAUT et R. CALAS

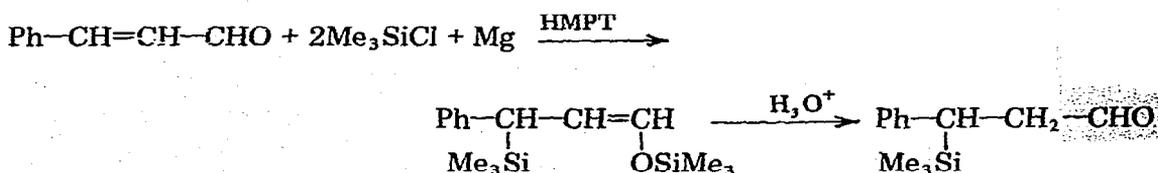
*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 15 décembre 1973)

Summary

Direct C-silylation of acrolein and crotonaldehyde by the  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  system has been carried out for the first time. After hydrolysis acrolein leads to the  $\beta$ -silylated aldehyde, whereas crotonaldehyde gives simultaneously the ethylenic  $\alpha$ -silyl alcohol, corresponding to disilylation of the carbonyl group.

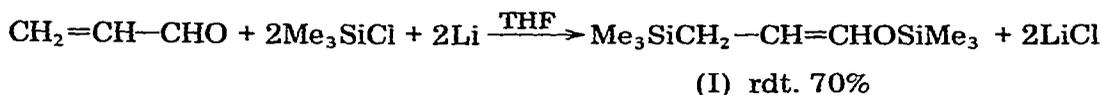
La C-silylation directe d'aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques au moyen de chlorosilanes a jusqu'ici été peu abordée; toutefois, au cours de travaux antérieurs [1], nous avons montré que le cinnamaldéhyde réagissait sur le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  selon le schéma:



alors que la C-silylation, dans les mêmes conditions, de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique n'avait pu être mise en évidence [2] du fait de la complexité de la réaction. A la suite des essais positifs de C-silylation au moyen du système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  de l'acétone [3] et de cétones  $\alpha$ -éthyléniques dont l'enchaînement  $\text{>C=C-C=O}$  n'est pas complémentirement conjugué [4], nous avons repris l'étude de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique.

### 1. Silylation de l'acroléine

Le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  réagit sur l'acroléine selon le schéma:

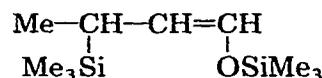
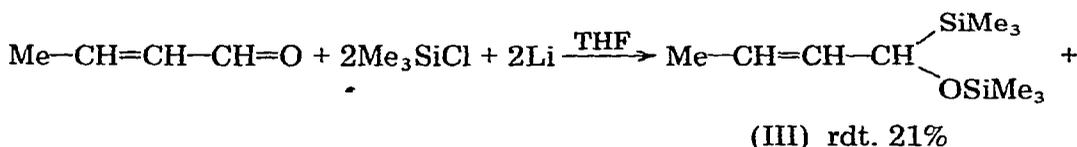


L'énoxysilane (I) qui, d'après la RMN, existe sous forme *trans*, s'hydrolyse en milieu acide homogène pour donner quasi-quantitativement l'aldéhyde attendu:  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (II).

(I) et (II), séparés à l'état pur, ont été identifiés par voie physicochimique.

### 2. Silylation du crotonaldéhyde

Dans ce cas, la disilylation en 1,2 s'accompagne de la disilylation en 1,4:



(IV) rdt. 20%

L'hydrolyse de (III) en milieu très légèrement acide conduit presque quantitativement à "l'alcool"\* correspondant:  $\text{MeCH}=\text{CHCHOHSiMe}_3$  (V). (IV), par hydrolyse acide, conduit à l'aldéhyde correspondant de formule:  $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CHO}$  (VI) précédemment préparé au laboratoire par silylation du chlorure de crotonyle au moyen de  $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  [5].

(III), (IV), (V) et (VI) ont été isolés et identifiés par voie physicochimique. La stéréochimie n'a pas été envisagée sauf pour (IV) qui a une structure *trans*.

Ces réactions ont été effectuées selon le mode opératoire suivant: l'aldéhyde fraîchement distillé est coulé lentement sur le mélange  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ , en refroidissant (eau glacée). L'addition terminée, le milieu est agité jusqu'à disparition du lithium (4 à 20 h). Après filtration le THF est éliminé, le résidu filtré, et les produits séparés par distillation.

L'hydrolyse est effectuée en présence de traces d'acide chlorhydrique soit en milieu hétérogène (produit en solution dans l'éther), soit en phase homogène (alcool ou acétone). L'hydrolyse de (III) doit être conduite à froid pour éviter toute décomposition.

Outre le fait que certains des produits préparés n'avaient jamais été décrits, les réactions préliminaires que nous rapportons ici constituent les premiers exemples de C-silylation directe au moyen de lithium et de triméthylchlorosilane d'aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques dont l'enchaînement  $>\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$  n'est pas complémentaiement conjugué. La généralisation de cette réaction de C-silylation ouvre l'accès à des aldéhydes siliciées en  $\beta$  du carbonyle et des alcools

\*Nous désignons ainsi l'homologue silicié d'un alcool secondaire.

allyliques siliciés au niveau de l'atome de carbone portant la fonction alcool, qui paraissent constituer une nouvelle classe de composés.

### Bibliographie

- 1 R. Calas, J. Dunogués et M. Bolourtchian, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 2 M. Bolourtchian, Thèse d'Etat Bordeaux, 1972.
- 3 J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C9.
- 4 R. Calas, J. Dunogués, E. Ekouya, G. Mèrault et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C4.
- 5 J. Dunogués, M. Bolourtchian, R. Calas, N. Duffaut et J.-P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 157.