

### Preliminary communication

---

## C-SILYLATION D'ESTERS PAR LE SYSTEME $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$

J. DUNOQUÈS, A. EKOUYA, R. CALAS, J.-P. PICARD 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 15 décembre 1973)

### Summary

Direct C-silylation of  $\alpha$ -ethylenic esters by the  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  system is reported; methyl and butyl esters of methacrylic acid lead to the corresponding esters silylated in  $\beta$ -position, whereas the methyl esters of crotonic and senecioic acids give chiefly acylsilanes; C-silylation observed in the case of the methyl ester of pivalic acid constitutes the first example of direct C-silylation of the ester moiety in the saturated aliphatic series.

---

Au cours de travaux antérieurs nous avons réalisé la C-silylation de benzoates [1] ou de cinnamates [2] au moyen du système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ . La généralisation de cette réaction à d'autres esters  $\alpha$ -éthyléniques est en cours d'étude [3]. Une mise au point concernant l'action des métaux alcalins sur les systèmes insaturés [4] ne fait pas mention du comportement des esters  $\alpha$ -éthyléniques. Par ailleurs, Rühlmann [5] a envisagé l'action du système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Na/éther}$  sur divers esters et n'a mis en évidence de C-silylation que dans un seul cas, celui du phénylacétate d'éthyle (formation de benzyltriméthylsilane).

Dans ce contexte, compte tenu des résultats récemment enregistrés au laboratoire lors de l'action d'aldéhydes [6] et de cétones [7] sur le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ , il était intéressant d'étudier le comportement d'esters de la même série vis-à-vis du même système.

Nous avons choisi les méthacrylates de méthyle et de n-butyle, le crotonate et le sénécoate de méthyle, dont la C-silylation par  $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  est difficile [3]; d'autre part nous avons envisagé le cas du pivalate de méthyle, ester saturé non énolisable.

---

\* Avec la coll. tech. de P. Lapouyade.

### 1. Silylation des méthacrylates de méthyle et *n*-butyle

Le schéma réactionnel est Schéma 1.

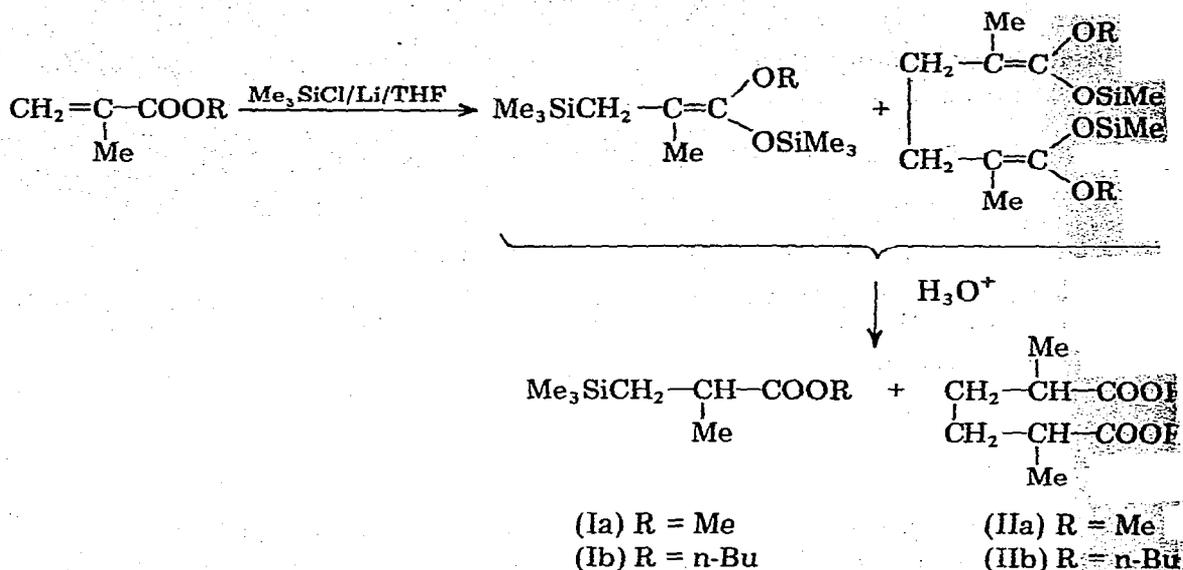


Schéma 1.

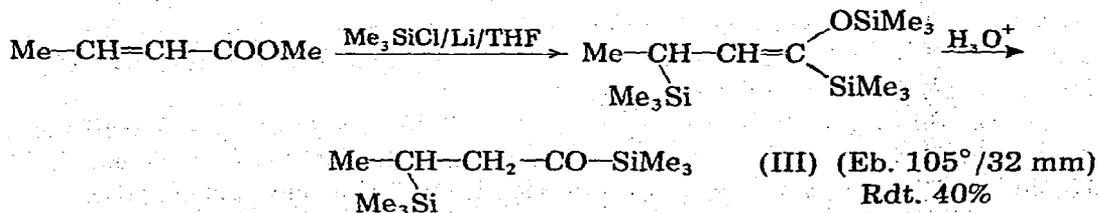
Les rendements respectifs en (Ia) et (IIa) sont de 20 et 35%; en (Ib) et (IIb) de 31 et 52%.\* (Ia) Eb. 90°/30 mm; (IIa) Eb. 120°/30 mm; (Ib) Eb. 65°/0.5 mm; (IIb) Eb. 120°/1 mm.

La réaction étant effectuée à froid permet, en particulier dans le cas du méthacrylate de méthyle, de limiter la polymérisation très importante observée avec Me<sub>3</sub>SiCl/Mg/HMPT [3].

Les composés de type (I) et (II) peuvent être facilement saponifiés en les acides correspondants Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH(Me)COOH et HOOCCH(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(Me)COOH.

### 2. Silylation du crotonate de méthyle

Nous observons ici la formation d'un acylsilane:



Nous avons également mis en évidence, en faible quantité, le diester issu d'une duplication réductrice et, vraisemblablement, le dérivé de formule Me<sub>3</sub>SiCH(Me)CH<sub>2</sub>COOMe ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  vers 1750 cm<sup>-1</sup>); la présence de ce dernier

\* Ces rendements ont été obtenus lors d'essais effectués à température ambiante. Si l'on opère en refroidissant par un bain d'eau glacée la C-silylation augmente et la duplication réductrice diminue.

demande à être confirmée. Notons que (III) avait précédemment été obtenu au laboratoire par action de  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$  sur le chlorure de crotonyle [8].

La silylation du crotonate de méthyle peut s'expliquer à la lumière des résultats enregistrés récemment au laboratoire avec le crotonaldéhyde, (travaux en cours), qui subit notamment une disilylation du carbonyle, ce qui donnerait le schéma réactionnel 2.

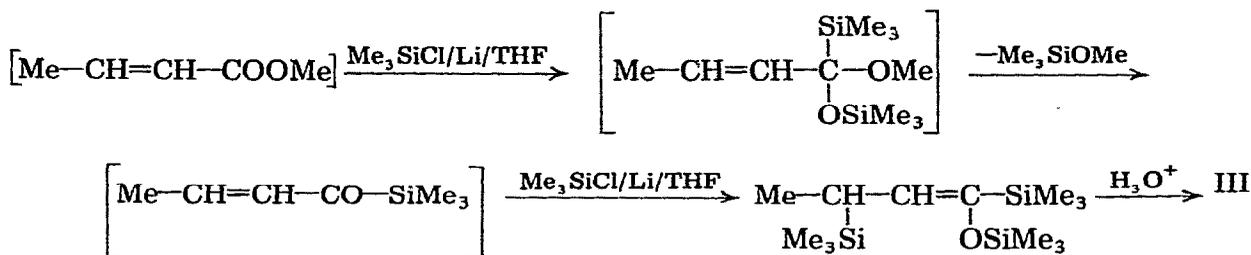
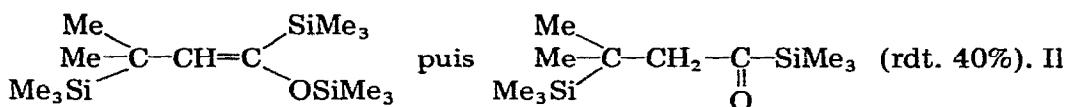


Schéma 2.

### 3. Silylation du sénécoate de méthyle

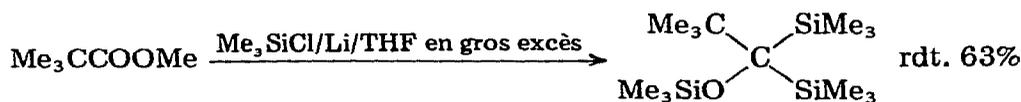
Nous observons une réaction du même type que celle donnée par le crotonate de méthyle, ce qui a permis de préparer :



semblerait, avec le sénécoate comme avec le crotonate de méthyle, qu'il se produise aussi, en faibles proportions, une silylation en 1,4 du même type que celle observée en série méthacrylique.

### 4. Silylation du pivalate de méthyle

Nous observons la réaction suivante :



Ce composé, (F(méthanol):  $210^\circ$ ), a été identifié à celui obtenu par silylation du chlorure de pivaloyle par  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$  [9].

Il se forme aussi lors de l'action de  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$  sur ce même chlorure d'acide (rdt. 33%).

Tous les composés préparés ont été identifiés par voie physicochimique et obtenus selon le mode opératoire suivant: l'ester fraîchement distillé est coulé lentement sur le mélange  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ , en refroidissant (eau glacée). L'addition terminée, le milieu est agité jusqu'à disparition complète (ou presque complète) du lithium\*. Après filtration, le THF est éliminé, le milieu à nouveau filtré et les produits sont séparés par distillation.

\*Si la réaction est incomplète on ajoute du lithium granulé et du triméthylchlorosilane pour la réamorcer.

L'hydrolyse est effectuée en milieu très légèrement acide, en phase soit hétérogène le produit étant mis en solution dans l'éther, soit homogène (alcool) lorsque la réaction est plus difficile.

En conclusion le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  se révèle un excellent agent de synthèse organosilicique: il permet la synthèse simple et rapide d'esters ou d'acylsilanes siliciés en  $\beta$  du carbonyle à partir d'esters  $\alpha$ -éthyléniques et il a permis de réaliser pour la première fois la C-silylation d'une fonction ester en série aliphatique saturée. En outre, il peut être utilisé en synthèse organique à la préparation d' $\epsilon$ -diesters à partir d'esters  $\alpha$ -éthyléniques.

Nous poursuivons notre étude en vue de déterminer l'étendue d'application de telles réactions.

### Bibliographie

- 1 J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 2 J.-P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 279.
- 3 R. Calas et al., à paraître.
- 4 V. Kalyanaraman et M. V. George, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 225.
- 5 K. Rühlmann, *Synthesis*, 5 (1971) 236.
- 6 R. Calas et al., à paraître.
- 7 R. Calas, J. Dunoguès, A. Ekouya, G. Mérault et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C4.
- 8 J. Dunoguès, M. Bolourtchian, R. Calas, N. Duffaut et J.-P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 157.
- 9 J.-P. Picard, P. Bourgeois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C49.