

ADDITIONS D'HYDROCARBURES SILICIÉS POSSEDANT UNE LIAISON Si—C ACTIVEE A DES COMPOSES CARBONYLES

I. ADDITIONS AU CHLORAL

GERARD DELERIS, JACQUES DUNOGUES et RAYMOND CALAS

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 21 janvier 1975)

Summary

In the presence of a Lewis acid catalyst, silylated hydrocarbons having an activated Si—C bond (allyl-, aryl-, vinyl-, ethynyl- or propargyl-silanes) add to chloral and give after hydrolysis the corresponding α -trichloromethylated carbinols; this type of reaction is original in this series. Likewise allyltrimethylsilane adds to chloroacetone.

Résumé

En présence d'un catalyseur acide de Lewis les hydrocarbures siliciés possédant une liaison Si—C activée, (allyl-, aryl-, vinyl-, éthynyl- ou propargyl-silanes) s'additionnent au chloral pour conduire, après hydrolyse, aux trichlorométhyl carbinols correspondants; ce type de réaction est original dans cette série. De même l'allyltriméthylsilane s'additionne à la chloracétone.

Les hydrocarbures siliciés possédant une liaison Si—C activée (allyl-, vinyl-, éthynyl-, propargyl- et aryl-silanes) donnent des réactions de substitution avec des réactifs électrophiles.

Par contre, les réactions d'addition de tels hydrocarbures à des composés carbonylés sont très peu connues: seules les additions de $C_6F_5SiMe_3$ (ou $C_6Cl_5SiMe_3$) [1] et $o-Me_3SiC_5H_4N$ [2] au benzaldéhyde ont été décrites.

De plus, il a été montré que les dérivés allyliques [3], propargyliques ou alléniques [4] de l'étain donnent de telles réactions d'addition.

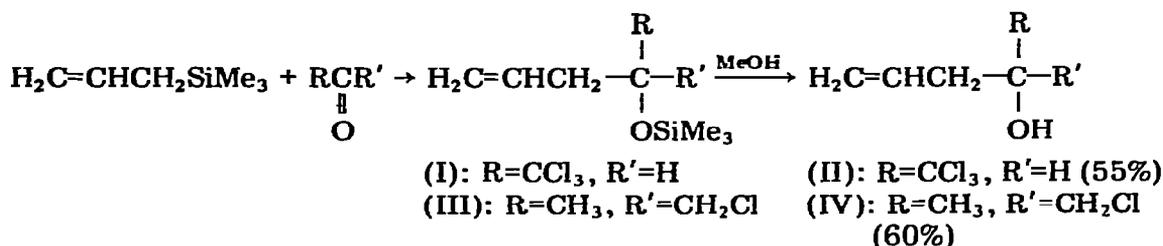
Dans le cadre de nos recherches concernant la réactivité des hydrocarbures siliciés possédant une liaison Si—C activée, nous avons effectué des réactions d'addition au chloral (et à la chloracétone dans le cas de l'allyltriméthylsilane)

en présence d'acides de Lewis (AlCl_3 , GaCl_3 ou InCl_3); nous publions ici les résultats qui font suite à nos travaux préliminaires [5]*.

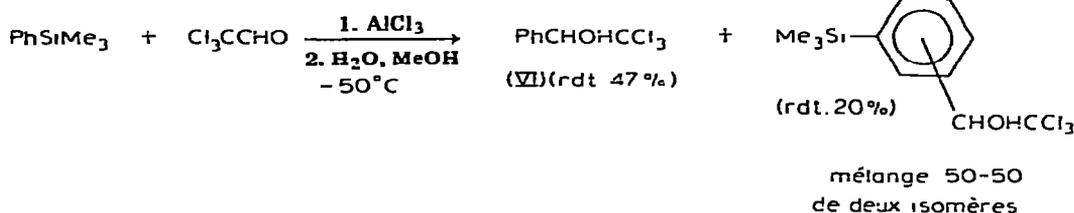
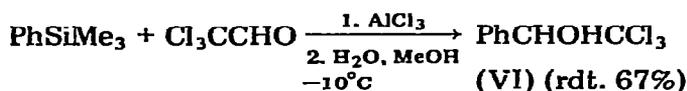
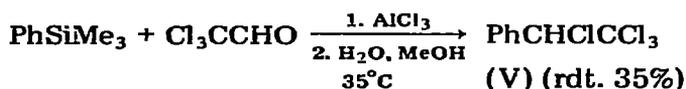
Résultats

Cas de l'allyltriméthylsilane

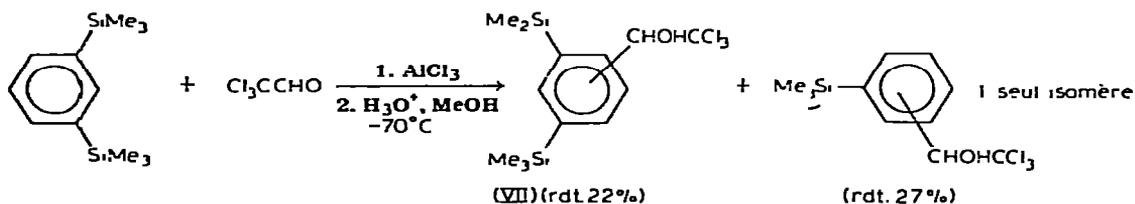
En présence de quantités catalytiques d'acide de Lewis (GaCl_3 , AlCl_3 ou InCl_3) l'allyltriméthylsilane réagit selon l'équation:



Cas du phényltriméthylsilane



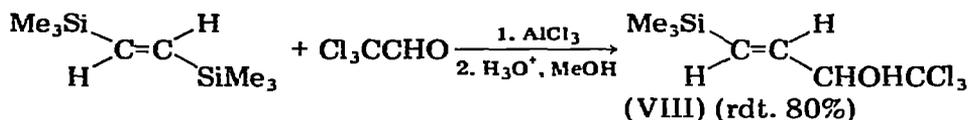
Cas du m-bis(triméthylsilyl)benzène



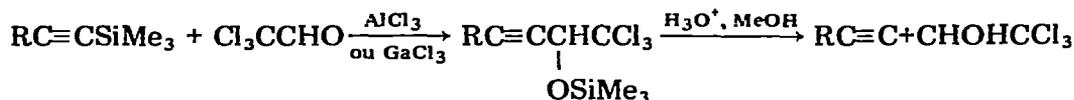
Nous devons noter que seuls quelques rares cas de substitution d'hydrogène aromatique d'arylsilanes non suivis de désilylation en présence de AlCl_3 ont été signalés [6].

* Après la parution de nos premiers travaux Abel et Rowley [13] ont appliqué la méthode à l'addition d'allylsilanes (ou stannanes) à des perhalogénocétone.

Cas du trans-bis(triméthylsilyl)éthylène



Cas des alcynes α -siliciés

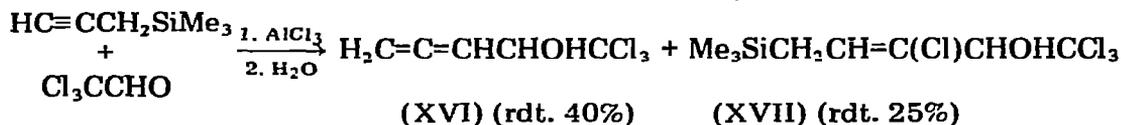
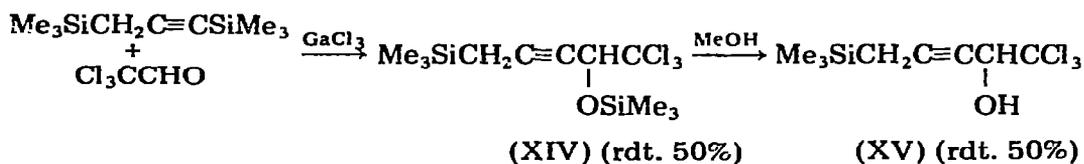


(IX)*: R = Ph
(rdt. 60%)

(X): R = n-Bu (XI): R = n-Bu
(rdt. 50%)

(XII): R = Me₃Si (XIII): R = Me₃Si
(rdt. 80%)

Cas du bis(triméthylsilyl)-1,3 propane-1 et du propargyltriméthylsilane



Il faut signaler la réactivité inattendue de ces deux composés sur lesquels les réactions de substitution électrophile conduisent généralement à une scission de la liaison Si—C en position propargylique [10,11,12] (Voir discussion).

Partie expérimentale

Appareillage

Suivant le catalyseur nous avons utilisé deux mode opératoires différents, (a) et (b).

(a) Avec GaCl₃, InCl₃, ou AlCl₃ catalytiques. 0.1 mole de chloral fraîchement distillé sur P₂O₅ et 0.1 mole d'hydrocarbure silicié sont mélangés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant muni d'une colonne à chlorure de calcium.

On ajoute environ 0.1 g de catalyseur; une violente ébullition spontanée se produit parfois. A la fin de cette ébullition le ballon est placé dans un bain d'huile à 100-110°C pendant 18 h environ.

L'alcoxysilane formé est ensuite séparé du milieu par distillation. L'alcool correspondant est obtenu en portant pendant 1 h environ au reflux l'alcoxysilane

* Le produit secondaire qui peut éventuellement se former en très faible quantité n'est pas PhC≡CCOCl₃ comme précédemment annoncé [5] mais PhCH=CHCOCl₃.

TABLEAU I
 CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS

Composé	T(°C) de réaction	Eb.(°C/torr) ou F(°C)	IR	$\nu(\text{cm}^{-1})$	RMN	δ (ppm) ^a
I	100-110	100/25	C=C -HC=CH ₂ -C-O-Si	1640 920-990 1140	SiMe ₃ -CH ₂ - -CH< H ₂ C=C >C=CH-	0.20 s 2.38 m 4.0 m 5.08 m 5.78 m
II		110/30	-OH -HC=CH ₂ C=C	3400 920-995 1640	-CH ₂ - -CH< H ₂ C=C >C=CH- O-H	2.49 m 4.0 m 5.15 m 5.88 m dJ = 6 Hz
III	100-110	68/25	C=C -HC=CH ₂	1645 910-1000	-SiMe ₃ CH ₃ - -CH ₂ - -CH ₂ Cl H ₂ C=C >C=CH-	0.12 s 1.29 s 2.34 m 3.37 s 5.10 m 5.80 m
IV		70/25	OH C=C -HC=CH ₂	3420 1650 920-1000	-CH ₃ -CH ₂ - -CH ₂ Cl H ₂ C=C C=CH- OH	1.07 s 2.07 d 3.40 s 5.05 m 5.78 m s
V	35	146/25			-CH< Ph-	5.36 s 7.38 m
VI	-10	100/06	O-H	3450	-CH< Ph OH	4.95 s 7.34 m s
VII	-70	135/0.6	OH	3420	Me ₃ Si- -CH< 3 CH aromatique OH	0.39 s 5.27 7.87 m s
VIII	-10	68/0.4	OH C=C H-C=C-H (trans)	3440 1640 995	-SiMe ₃ -C-H _C O H ^a -C=C-H ^b OH	0.12 s 4.49 m 6.24 m s
<p>L'adjonction de sel d'euporium nous a permis de déterminer $J_{ab} = 19$ Hz et $J_{bc} = 4$ Hz et ainsi de confirmer la structure <i>trans</i> de ce composé.</p>						
IX	25	120/0.5	OH -C≡C-	3400 2240	-CH< -Ph -OH	4.91 s 7.25 s s
X	100-110	86/0.5	-C≡C- -C-O-Si	2230 1120	-SiMe ₃ CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -C≡C- -CH<	0.22 s 1.27 m 2.25 m 4.71 m

(suite à la page suivante)

TABLEAU 1 (suite)

Composé	T(°C) de réaction	Eb.(°C/torr) ou F(°C)	IR	$\nu(\text{cm}^{-1})$	RMN	δ (ppm)
XI		74/0.1	—OH C≡C	3380 2240	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —CH ₂ —C≡C— —CH< —OH	1.27 m 2.27 m 4.71 m s
XII	100-110	84/0.5	—SiOC C≡C Raman	1130 2185	Me ₃ Si Me ₃ Si —CH<	0.37 s 0.40 s 4.75 s
XIII		(≈ 40)	OH C≡C	3480 2160-2180 (très faible)	Me ₃ Si —CH< OH	0.23 s 4.72 s s
XIV	25	98/0.6	C≡C C—O—Si	2230 1120	Me ₃ Si Me ₃ Si —CH ₂ — —CH<	0.21 s 0.32 s 1.59 d 4.75 t
XV		100/0.5	OH C≡C	3430 2240	Me ₃ Si —CH ₂ — —CH< OH	0.20 s 1.60 d 4.75 t s
XVI	-70	65.5/1	OH C=C=C	3400 1955 1980	—CH< H ₂ C=C=C C=C=CH	4.58 m 4.97 m 5.30 m
XVII	-70	(88)	OH C=C	3300 1660	Me ₃ Si— —CH ₂ — —CH< —C=CH—	0.17 s 2.0 s 4.97 d ^J = 5.46 d ¹⁸ Hz

^a s = singulet, d = doublet, m = multiplet.

en solution dans environ 50 ml de méthanol. L'alcoolyse est toujours quantitative. L'alcool est purifié par distillation.

Dans le cas du bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne-1, après mélange des réactifs, le milieu réactionnel a été laissé pendant 24 h à température ambiante, puis dilué dans environ 50 ml d'éther et hydrolysé par de l'eau glacée. Après extraction rapide par deux fois 50 ml d'éther la phase organique a été séchée sur sulfate de sodium après neutralisation.

L'alcoxysilane a été séparé par distillation puis l'alcool obtenu comme nous l'avons décrit précédemment.

(b) Avec AlCl₃. L'appareillage utilisé est constitué par un ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée. L'agitation se fait au moyen d'un barreau magnétique. Le ballon est plongé dans un bain à une température qui sera donnée lors de la description des produits obtenus.

Le mélange de 0.1 mole de chloral et 0.1 mole d'hydrocarbure silicié est coulé sur 0.1 mole de AlCl₃ en suspension dans environ 80 ml de chlorure de méthylène.

Après la fin de la coulée on poursuit l'agitation, à la température de réaction, pendant une heure environ; le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé à l'eau glacée puis extrait à l'éther; la phase organique est neutralisée par NaHCO₃, puis séchée sur Na₂SO₄; après évaporation du solvant, on sépare par distillation un

mélange d'alcool et d'alcooxysilane qui est dilué dans environ 50 ml de méthanol et porté au reflux pendant une heure. On obtient l'alcool par distillation.

Caractéristiques des produits obtenus

Les caractéristiques physiques et physicochimiques des produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les spectres RMN ont été effectués en solution dans CCl_4 avec le chloroforme (δ 7.27 ppm) comme référence interne.

Les spectres infrarouge des liquides ont été effectués en film de liquide pur entre des plaques de NaCl; ceux des solides en film d'une solution dans CCl_4 entre des plaques de NaCl. Les composés comprenant des groupes SiMe_3 possèdent dans leur spectre les bandes caractéristiques à 1250, 840 et 755 cm^{-1} .

Les microanalyses et spectrométries de masse sont dans tous les cas en accord avec les formules proposées.

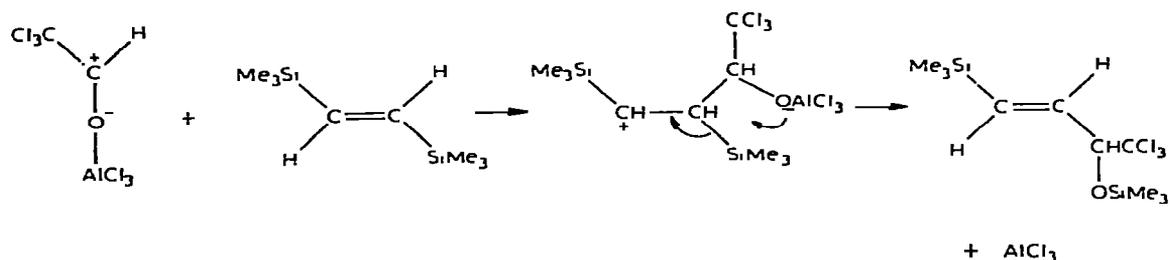
Discussion

Les travaux que nous rapportons peuvent être rapprochés des réactions de scission électrophile de la liaison silicium-carbone bien connue avec divers hydrocarbures siliciés.

On pouvait envisager une substitution directe de la liaison Si-C mais la présence indispensable de catalyseur nous a amenés à envisager une attaque électrophile par le chloral complexé avec l'acide de Lewis [6] sur l'insaturation, suivie d'une attaque nucléophile par l'oxygène selon un processus soit intramoléculaire (mécanisme fermé) soit intermoléculaire (mécanisme ouvert).

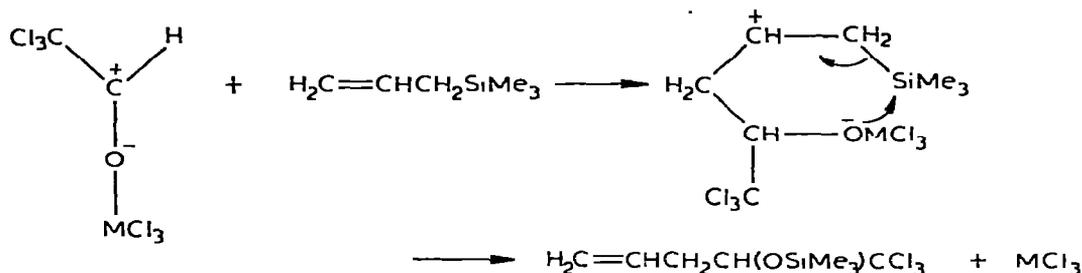
En série aromatique nos résultats peuvent s'interpréter selon le mécanisme habituellement retenu pour expliquer l'action des composés carbonylés sur les aromatiques [7] avec substitution soit d'hydrogène, soit du groupe triméthylsilyle. Signalons que l'obtention de V s'explique aisément par l'action de AlCl_3 sur $\text{PhCH}(\text{OSiMe}_3)\text{CCl}_3$.

Avec les vinyl- et alcynyl-silanes le schéma précédemment proposé pour expliquer la synthèse de cétones α -acétyléniques à partir d'alcynylsilanes et de chlorures d'acides [8,9] peut ici être appliqué. Ainsi, par exemple avec le *trans*-bis(triméthylsilyl)éthylène, la réaction peut être schématisée comme suit:



En série allylique nous avons observé que l'addition s'effectuait avec *trans*-position: en effet, un mélange de 75 % de $\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ et 25 % de $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ conduit, avec le chloral à $\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{CCl}_3$ et $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{CCl}_3$ en proportions 25/75. Pour interpréter

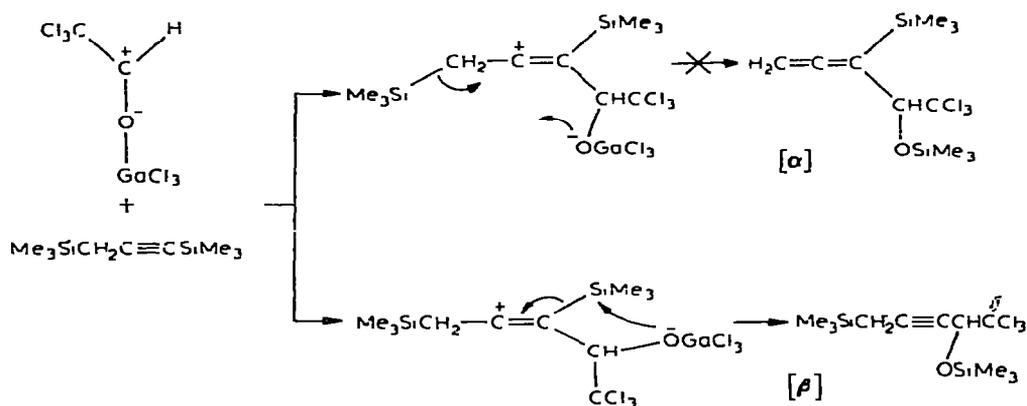
les résultats obtenus avec l'allyltriméthylsilane, on peut, par exemple, proposer le mécanisme suivant:



(Un mécanisme ouvert interpréterait aussi bien les résultats actuels.)

Avec le bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne-1 après l'addition électrophile du carbocation il y a deux possibilités d'attaque nucléophile par l'oxygène: soit sur l'atome de silicium en position acétylénique, soit sur celui en position propargylique.

Dans l'hypothèse d'un mécanisme fermé et du fait de l'hybridation *sp* du carbocation intermédiaire formé, l'atome de silicium en position propargylique est trop éloigné et l'attaque aura lieu sur le silicium acétylénique.



La non réaction de l'atome de silicium en position propargylique pouvait paraître surprenante compte-tenu des résultats obtenus au Laboratoire, lors de la sulfonation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ [10] (mais dans ce cas l'atome de silicium en position propargylique est beaucoup plus accessible, la liaison S—O étant plus longue que la scission C—O), de la scission par l'acide méthane sulfonique ou le brome [11] et lors de l'action des chlorures d'acides sur ce même composé [12] où l'atome de silicium en position propargylique subit en premier la scission; elle paraît en faveur d'un mécanisme fermé, à condition que le chlorure de gallium n'isomérise pas [α] en [β].

Dans le cas particulier de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$, deux sites réactionnels peuvent aussi intervenir: soit l'hydrogène acétylénique, soit le silicium propargylique.

Le dérivé XVII ne peut s'expliquer que par l'intervention de l'hydrogène acétylénique (selon le processus précédemment retenu pour les alcynylsilanes) puisque, seul, il entraîne la formation (avant hydrolyse) d'HCl qui donnera XVII par un processus d'addition.

Par contre, nous avons mis en évidence la formation de $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{OSiMe}_3)\text{CCl}_3$ qui s'explique beaucoup plus aisément par scission de la liaison Si—C propargylique que par l'intervention de l'hydrogène acétylénique.

Donc si la réactivité de la position acétylénique est confirmée il est possible que la position propargylique intervienne aussi.

Conclusion

Cette étude met en évidence la possibilité d'effectuer, selon un mode opératoire simple et rapide, des réactions d'addition d'hydrocarbures siliciés à liaison Si—C activée au chloral et éventuellement à la chloracétone.

Cette réaction peut présenter un intérêt pratique lorsque la condensation d'organométalliques correspondant aux hydrocarbures siliciés utilisés ne donne pas de bons rendements, ce qui est souvent le cas avec le chloral, ou lorsque ces hydrocarbures sont obtenus autrement que par voie magnésienne ou encore parce que la présence d'une seconde liaison Si—C activée peut permettre une seconde réaction soit d'addition, soit de substitution.

Nous avons été amenés à généraliser cette étude à d'autres aldéhydes tels que le propanal par exemple.

Ces travaux feront l'objet d'une prochaine publication.

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur Pereyre pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui quant à l'interprétation de nos résultats.

Bibliographie

- 1 A.F. Webb, D.S. Sethi et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P61.
- 2 F.H. Pinkerton et S.F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, 5 (1969) 433.
- 3 K. König et W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 495; C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95, 107; C. Servens et M. Pereyre, *ibid.*, 26 (1971) C4, *id.*, *ibid.*, 35 (1972) C21.
- 4 Minh Le Quan et G. Guillermin, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 153.
- 5 R. Calas, J. Dunogues, G. Déleris et F. Pisciotto, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) C15
- 6 G.A. Olah, *Friedel—Crafts and Related Reactions*, Vol. 2, Alkylatlon and Related Reactions, Wiley—Interscience, 1964, p. 617.
- 7 Ref. 6, p. 598.
- 8 L. Birkofer, A. Ritter et H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3280.
- 9 D.R.M. Walton et F. Waugh, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 45.
- 10 P. Bourgeois et G. Mérault, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C.*, 275 (1971) 714.
- 11 P. Bourgeois et G. Mérault, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C44.
- 12 Groupe de Recherches de R. Calas, travaux en cours.
- 13 E.W. Abel et R.J. Rowley, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 199.