

Preliminary communication

Silylation partielle et réduction de composés *gem*-polychlorés fonctionnels

JACQUES DUNOGUÈS, ELISABETH JOUSSEAUME, JEAN-PAUL PILLOT et RAYMOND CALAS

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

(Reçu le 4 février 1973)

SUMMARY

The trimethylchlorosilane/magnesium/hexamethylphosphoric triamide (HMPT) system reacts with some functional polychlorinated compounds (chloral, hexachloroacetone, acetone chloroform) affording a partial reduction accompanied by silylation and leads to new functional silylated derivatives.

These reactions exhibit reductive properties of magnesium, in HMPT, towards the C–Cl bond.

INTRODUCTION

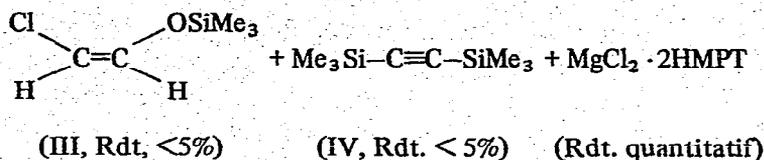
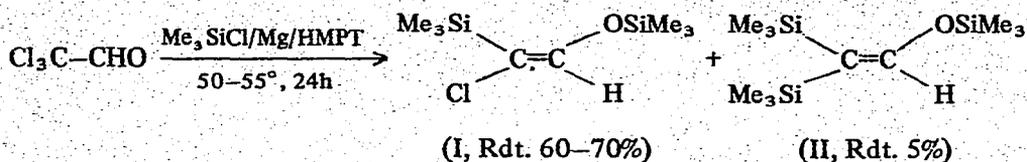
Au cours de travaux antérieurs^{1,2} nous avons montré que la silylation partielle directe de dérivés *gem*-polychlorés s'effectuait avec des rendements satisfaisants et dans de bonnes conditions de température (40–60°), par le système Me₃SiCl/Mg/HMPT.

Nous pouvions alors nous demander quelle serait la réactivité de composés *gem*-polychlorés fonctionnels vis-à-vis de ce système. En effet la silylation pouvait avoir lieu soit au niveau du groupement fonctionnel, soit au niveau de l'halogène, ce qui nous a amenés à effectuer quelques réactions à partir du chloral, de l'hexachloroacétone et de l'acétone chloroforme.

RÉSULTATS

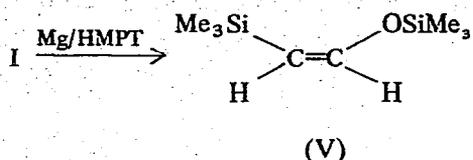
Silylation du chloral

Le système Me₃SiCl/Mg/HMPT réagit sur le chloral selon le schéma réactionnel suivant:

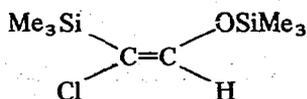


Les énoxysilanes, I, II et III n'étaient pas connus jusqu'ici. La silylation du chloral constitue donc un excellent moyen de préparation de I, facile à isoler par distillation, qui est l'énoxysilane dérivé de $\text{Me}_3\text{SiCHCl}-\text{CHO}$.

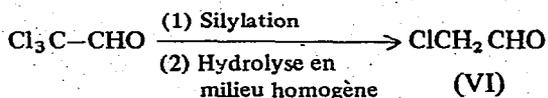
I et III présentent la possibilité d'une isomérisation *Z/E*. Par RMN* nous avons établi que III possède la structure *Z* (ici forme *cis*). Pour tenter de déterminer celle de I nous avons traité I par Mg/HMPT et effectué la réaction:



V ayant également la forme *Z*, si l'on admet que la réduction s'effectue sans modification de structure, on peut retenir pour I la forme *E*:



L'hydrolyse de I conduit au monochloroacétaldéhyde; il est donc possible d'effectuer une réduction partielle du chloral par voie organosilicique:

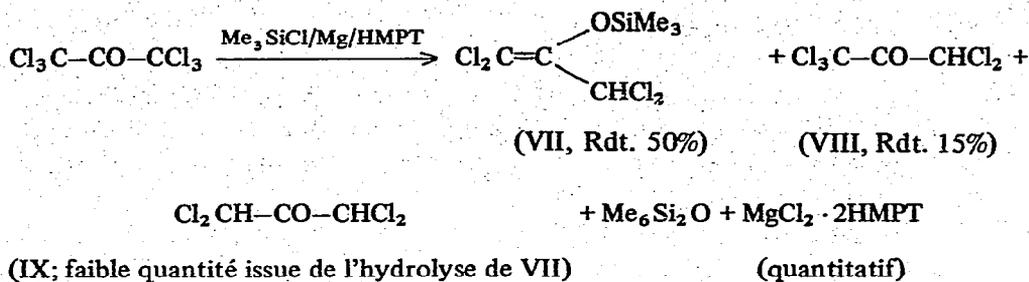


VI a été identifié par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone³ (F. 158°).

Silylation de l'hexachloroacétone

L'hexachloroacétone subit aussi une réduction accompagnée de *O*-silylation:

*Tous les spectres RMN ont été effectués en utilisant CCl_4 comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

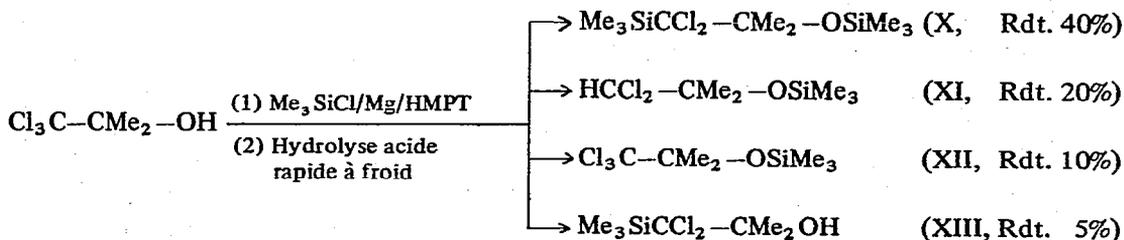


VII est l'énoxysilane correspondant à IX; VIII pourrait être un intermédiaire réactionnel qui donnerait VII par réduction suivie de *O*-silylation: en effet l'hexachloroacétone traitée par Mg/HMPT donne le produit de réduction VIII difficile à séparer du milieu.

IX formé quantitativement par hydrolyse de VII a été identifié sans ambiguïté par comparaison avec un échantillon de référence. Cela nous a permis de retenir pour IX la formule: $\text{Cl}_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CHCl}_2$ et non $\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ et, par suite, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OSiMe}_3 \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ pour VII et non: $\text{ClCH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OSiMe}_3 \\ \text{CCl}_3 \end{array}$

Silylation de l'acétone chloroforme

L'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ sur l'acétone chloroforme conduit à l'obtention de plusieurs dérivés issus d'une silylation et d'une réduction partielles:



XII est l'alcoxysilane dérivé de l'acétone chloroforme et XIII correspond à l'hydrolyse partielle de X.

Remarque: dans les trois cas, la silylation partielle a, comme pour les dérivés *gem*-polychlorés précédemment étudiés, été effectuée en coulant l'HMPT, avec agitation, sur le mélange des réactifs.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

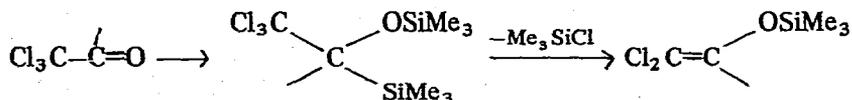
Deux aspects sont à considérer pour interpréter les résultats obtenus: la substitution de certains atomes de chlore par un groupe SiMe_3 ou un atome d'hydrogène, d'une part; la silylation de la fonction carbonyle (chloral, hexachloroacétone) ou alcool (acétone chloroforme), d'autre part.

(a) En ce qui concerne le premier point on sait que les magnésiens carbonés se forment dans l'HMPT^{4,5} dans lequel ils ont un comportement radicalaire⁶⁻⁸. Nous admettrons donc la formation d'un radical évoluant, compte-tenu du fait que le magnésium cède des électrons dans l'HMPT, vers un anion qui subit la silylation⁹.

La propriété que possède l'HMPT d'être donneur de protons^{10,11,12} permet d'expliquer la réduction de liaisons C-Cl en C-H.

(b) Le pouvoir fortement énohisant de l'HMPT^{4,13} et l'aptitude à la silylation des énoles formés¹⁴ permettent d'interpréter la silylation de la fonction. Avec le chloral et l'hexachloroacétone l'énohisation est évidemment précédée de la réduction d'une liaison C-Cl alors qu'avec l'acétone chloroforme la silylation de la fonction OH est très rapide en présence de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ comme cela a déjà été montré avec d'autres alcools même stériquement encombrés¹⁵.

Un autre mécanisme, avec le chloral et l'hexachloroacétone, peut être proposé pour expliquer la formation de la fonction énoxy silane: disilylation du carbonyle déjà connue^{16,17} suivie d'élimination de Me_3SiCl :



L'obtention des produits finals s'interpréterait ensuite selon un des processus précédents (silylation ou simple réduction d'une liaison C-Cl) intervenant avant ou après la silylation du groupe carbonyle.

Quoiqu'il en soit le mécanisme de ces réactions basé sur la formation d'ions-radicaux permet de les rattacher à l'ensemble des résultats précédemment obtenus au Laboratoire, concernant la silylation au moyen du système chlorosilane/magnésium/HMPT.

Ceci nous amène à préciser ici encore que, bien que l'interprétation au moyen d'ions-radicaux ait été retenue, l'hypothèse d'un magnésien silicié de comportement radicalaire ne peut être rejetée puisqu'elle conduit aux mêmes résultats, comme nous l'avons précédemment indiqué¹⁸.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les opérations ont été effectuées au moyen d'un ballon de Grignard à 3 tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium.

Silylation du chloral

(a) *Réaction de silylation**. Nous introduisons dans le ballon 19.4 g (0.8 at.-g.) de magnésium en poudre, 90 g (0.8 M) de Me_3SiCl et 30 g (0.2 M) de chloral anhydre. Nous ajoutons goutte à goutte avec agitation et sous atmosphère d'azote 290 g ($\sim 1.6 M$) d'HMPT. La réaction est très exothermique et l'addition de l'HMPT est réglée de façon à ne pas dépasser une température de 55° dans le milieu. Après la fin de l'addition cette température est maintenue 12 h supplémentaires. Le milieu est alors dilué dans du pentane anhydre pour précipiter $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HMPT}$ que l'on élimine par filtration. Après distillation sous vide (30–50 mm) des produits légers, le milieu dilué à nouveau dans du pentane est lentement versé sur de l'eau glacée très légèrement acide (pH 4). La phase organique est ensuite lavée à l'eau glacée jusqu'à neutralité et séchée sur Na_2SO_4 . L'hydrolyse doit être conduite rapidement pour limiter la transformation de l'énoxysilane en aldéhyde correspondant. Par distillation sous pression réduite nous recueillons 22 g (Rdt. 50%) de I; $E_{b_{30}} 114^\circ\text{C}$.

Lorsque le milieu réactionnel est porté à une température de l'ordre de $70\text{--}80^\circ$ nous obtenons outre I en quantité prépondérante, II, III et IV formés vraisemblablement dans tous les cas, mais mis en évidence ici par voie physico-chimique.

(b) *Hydrolyse de I et caractérisation de VI*. L'hydrolyse est réalisée par agitation pendant quelques minutes d'une solution hydroalcoolique de I (0.5 g de I, 15 ml d'éthanol, 2 ml d'eau).

Le chloroacétaldéhyde formé est isolé sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone selon la méthode suivante: à un mélange de 0.4 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 10 ml d'éthanol, nous ajoutons, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à dissolution complète de l'hydrazine. Cette solution est alors additionnée à la solution hydroalcoolique de I. On observe la formation d'un précipité qui est essoré: F 158° (éthanol).

(c) *Identification des produits obtenus*. (I). $E_{b_{30}} 114^\circ$. IR: $\nu(\text{C-H})$ (H éthylénique) 3000; $\nu(\text{C=C})$ 1615; $\nu(\text{C-O})$ 1175 cm^{-1} ; à 1255-850-755 cm^{-1} des bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe_3 . RMN: singulets à 0.15, 0.23 et 6.41 ppm. L'intégration donne un rapport de 9/9/1. Microanalyse: Trouvé: C, 42.96; H, 8.51; Cl, 15.52; Si, 24.83. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClOSi}_2$ calc.: C, 43.15; H, 8.54; Cl, 15.95; Si, 25.17; O, 7.2%. Spectrométrie de masse: on observe notamment le pic moléculaire pour une masse M 222. Voie chimique: en traitant I par Mg/HMPT sous atmosphère d'azote, avec agitation pendant 15 h à 70° , nous avons observé la formation de V (isomère Z, voir plus loin) qui n'a pas été séparé du milieu réactionnel, mais identifié par RMN. Si la réduction s'est effectuée sans modification de structure, I est de forme E.

L'hydrolyse de I conduit au monochloroacétaldéhyde VI (voir plus loin).

(II) n'a pas été isolé à l'état pur mais a été identifié par IR: on observe notamment une bande d'absorption $\nu(\text{C=C})$ à 1560 cm^{-1} ; par RMN: singulets à 6.7, 0.23 et 0.19 ppm; rapport d'intégration 1/27; et par spectrométrie de masse: pic moléculaire M 260.

(III). IR: $\nu(\text{C-H})$ (H éthylénique) 3090; $\nu(\text{C=C})$ 1635; $\nu(\text{C-O})$ 1175 cm^{-1} . RMN: le spectre des H éthyléniques se présente sous la forme de deux doublets centrés à 5.19 et 6.43 ppm (J 4 cps).

*L'addition doit être constamment surveillée: il faut s'assurer qu'il n'y ait pas accumulation d'HMPT sans échauffement du milieu afin de pouvoir toujours conserver le contrôle de la réaction.

La constante de couplage est très faible, ce qui nous a conduits à attribuer à III la structure Z. Spectrométrie de masse: pic moléculaire: M 150. III et IV ont été recueillis ensemble par distillation Eb_{30} 45–50°.

(IV) a été identifié par comparaison avec un échantillon de référence (spectre IR, RMN, chromatographie en phase gazeuse) et par spectrométrie de masse, (pic moléculaire M 170).

(V) n'a pas été isolé du milieu réactionnel. Il a cependant été identifié par RMN: le spectre des H éthyléniques se présente sous la forme de deux doublets centrés à 5.19 et 6.47 ppm (J 4 cps). La constante de couplage étant faible, nous avons attribué à V la structure Z.

(VI) très connu a notamment été identifié par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone déjà décrite (F: 158°)³.

Silylation de l'hexachloroacétone

(a) *Réaction de silylation.* Le mode opératoire est analogue à celui utilisé pour la silylation du chloral. La durée de la réaction est identique mais nous avons opéré à plus basse température: 30 à 35° et utilisé pour 26.5 g (0.1 M) d'hexachloroacétone, 65 g (0.6 M) de Me_3SiCl , 72 g (0.4 M) d'HMPT, 9.6 g (0.4 at.-g.) de Mg. Après extraction des produits organiques (comme dans le cas du chloral) et distillation nous avons isolé un mélange de VIII et IX (Eb_{35} 80–85°) puis VII (Eb_2 75°).

Lors de certains essais, le faible pourcentage (25 à 30%) de VII recueilli pur s'explique par le fait que ce produit s'hydrolyse très facilement pour donner IX et Me_6Si_2O .

(b) *Identification des produits obtenus.* VII. Eb_2 75°. IR: on observe notamment une bande d'absorption $\nu(C=C)$ à 1610 cm^{-1} . RMN: singulets à 6.76 et 0.36 ppm; rapport d'intégration 1/9. Spectrométrie de masse: pic moléculaire M 266. Voie chimique: l'hydrolyse de VII, effectuée en milieu homogène, conduit à la formation de IX et Me_6Si_2O .

(VIII) Le spectre RMN de VIII présente un singulet à 6.76 ppm.

(IX) a été identifié par comparaison avec un échantillon de référence. En RMN on observe un singulet à 6.45 ppm.

Silylation de l'acétone chloroforme

(a) *Réaction de silylation.* La silylation de l'acétone chloroforme s'effectue selon le mode opératoire précédemment décrit mais à une température de 45° et en utilisant pour 35 g (0.2 M) d'acétone chloroforme, 100g (0.9 M) de Me_3SiCl , 7.2 g (0.3 at.-g.) de Mg et 108 g (0.6 M) d'HMPT.

(b) *Identification des produits obtenus.* (X). Eb_{25} 125°; ce composé a été identifié par IR: $\nu(C-O-Si)$ 1040 cm^{-1} et par RMN: singulets à 0.15, 0.29 et 1.52 ppm dans un rapport d'intégration de 9/9/6. Microanalyse: Trouvé C, 42.07; H, 8.33; Cl, 24.82; Si, 18.94. $C_{10}H_{24}Cl_2OSi_2$ calc.: C, 41.81; H, 8.36; Cl, 24.74; Si, 19.51; O, 5.57%. Spectrométrie de masse: on observe $M - 15 = 271$ ce qui est normal avec les composés contenant le groupe Me_3SiO .

(XI). Eb_{25} 83–84°. RMN: singulets à 0.15, 1.43 et 5.5 ppm. Le rapport d'intégration est 9/6/1. Spectrométrie de masse: on observe un pic correspondant à $M - 15$ 199.

(XII). RMN: singulets 0.2 et 1.64 ppm. Rapport d'intégration 9/6. Spectrométrie de masse: $M - 15 = 233$.

XII et XIII n'ont pas été isolés purs. Ils ont été recueillis dans une même fraction de distillation.

(XIII). RMN: singulets à 0.33, 1.46 et 2.16 ppm. Rapport d'intégration: 9/6/1. Spectrométrie de masse: $M - 15 = 199$.

CONCLUSION

Le système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$, comme nous l'avions précédemment montré^{1,2}, se révèle un bon agent de silylation partielle alors que le système $Me_3SiCl/Li/THF$ conduit à la silylation totale si la réaction n'est pas conduite à très basse température.

Ce travail nous a permis de mettre en évidence une fois de plus le pouvoir réducteur du magnésium dans l'HMPT. Il est ainsi possible d'effectuer une réduction partielle de composés polychlorés fonctionnels.

Enfin, les composés formés, nouveaux pour la plupart, présentent plusieurs sites fonctionnels et peuvent à ce titre, être considérés comme intermédiaires de synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Dunoguès, R. Calas, J. Malzac, N. Duffaut et C. Biran, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C1.
- 2 R. Calas *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 3 J. Meisenheimer et W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 475 (1929) 182.
- 4 J. Fauvarque et J.-F. Fauvarque, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 263 (1966) 488.
- 5 J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoin et C. Biran, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C31.
- 6 J.-F. Fauvarque et E. Rouget, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 1355.
- 7 C. Blomberg et H.S. Mosher, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 519.
- 8 T. Holm, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C45.
- 9 J.-P. Pascault et J. Golé, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 263 (1966) 115; M. Fontanille et P. Sigwalt, *ibid.*, 262 (1966) 1208; 263 (1966) 316; J.-P. Pascault, M. Bartagnon-Weisrock et J. Golé, *ibid.*, 264 (1967) 220.
- 10 H. Normant, T. Cuvigny et G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 1605.
- 11 G. Levin, J. Jagur-Grodzinski et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2268.
- 12 P. Angibeaud, M. Larchevêque, H. Normant et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 595.
- 13 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 791.
- 14 R. Calas, J. Dunoguès et M. Bolourtchian, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 15 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C51.
- 16 R. Calas, *3rd Intern. Symp. Organosilicon Chem.*, Madison (Wis.), (Août 1972).
- 17 J. Dunoguès, *Journées de Chimie Organique d'Orsay*, Sept. 1972 (*Bimensuel Bull. Soc. Chim. Fr.*), 13b (1972) 19.
- 18 J. Dunoguès, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.