

Preliminary communication

Nouvelles méthodes de création de liaisons silicium-carbone à partir de chlorosilanes

I. Double silylation d'hydrocarbures non saturés

JACQUES DUNOGUES, RAYMOND CALAS et NORBERT DUFFAUT avec la collaboration technique de PAULETTE LAPOUYADE et JACQUELINE GERVAL

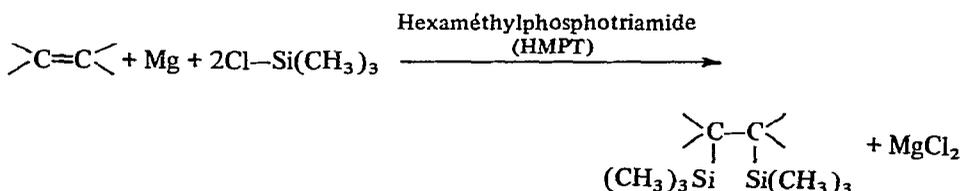
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux - 33 - Talence (France)

(Reçu le 17 octobre 1969)

La silylation des hydrocarbures non saturés à partir de chlorosilanes a été effectuée jusqu'ici soit par condensation des chlorosilanes sur les dérivés organométalliques des halogénures vinyliques, soit par double silylation de certaines oléfines à double liaison activée, dans le tétrahydrofurane ou le benzène, en présence d'un métal alcalin^{1,2}. Il a été également possible d'additionner certains composés à liaison silicium-lithium à quelques hydrocarbures insaturés³.

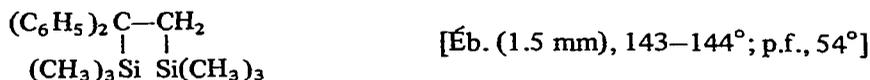
Nous décrivons ici une méthode de silylation des hydrocarbures non saturés, facile à mettre en oeuvre et permettant de préparer d'une manière rapide et avec d'excellents rendements les dérivés vicinaux de double silylation.

La réaction globale est la suivante:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

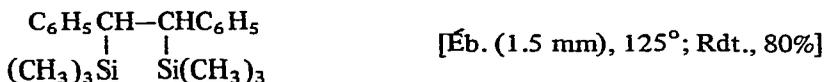
À une suspension de 2.4 g (0.1 at-g) de magnésium dans une solution de 33 g (0.3 mole) de triméthylchlorosilane dans 100 cm³ d'HMPT, l'ensemble étant porté préalablement à 100–110°, nous ajoutons goutte à goutte 18 g (0.1 mole) de diphenyl-1,1 éthylène. Une réaction exothermique se produit. Nous maintenons la température à 100–110° pendant une heure environ après la fin de l'addition. Après hydrolyse, nous obtenons 26 g (rendement 80%) de diphenyl-1,1 bis(triméthylsilyl)-1,2 éthane:



Dans les mêmes conditions, le styrène donne le dérivé disilicié correspondant:



Le stilbène conduit au composé cristallisé de formule:



La stéréochimie de cette réaction est à l'étude; toutefois, par recristallisation dans le méthanol, nous isolons d'importantes quantités d'un composé (p.f., 152°), qui pourrait correspondre au dérivé de structure *érythro*.

A partir du tolane, nous avons préparé le diphenyl-1,2 bis(triméthylsilyl)éthylène: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. L'étude de la stéréochimie de cette addition est en cours; toutefois, la recristallisation dans le méthanol donne des quantités importantes (50% environ) d'un composé (p.f., 116°) qui pourrait correspondre au dérivé *trans*.

Ces résultats ne constituent qu'un travail préliminaire. Nous étendrons cette méthode à d'autres dérivés insaturés à liaison multiple activée ou non, d'une part en faisant varier la nature des réactifs (mono- ou polyhalogénosilanes et plus généralement divers réactifs siliciés fonctionnels), d'autre part en utilisant différents solvants. Enfin nous essaierons d'appliquer cette réaction aux dérivés organiques d'autres métaux tels que le germanium et l'étain.

La méthode décrite dans cette note est rapide, facile à mettre en oeuvre et permet d'accéder aisément à toute une série de dérivés disiliciés vicinaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) O.M. Nefedov, M.N. Manakov et A.D. Petrov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. (Otd. Khim. Nauk)*, (1961) 1717; (b) *Ibid.*, (1962) 1228; (c) *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 154 (1964) 395.
- 2 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843; D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et A.E. Bey, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4096; D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975
- 3 A.G. Evans, M.L. Jones et N.H. Rees, *J. Chem. Soc. (B)*, (1967) 961.