

Preliminary communication

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

II. Formation de dérivés *gem*-disiliciés à partir d'un groupe carbonyle ou d'un alcoxyasilane α C-silicié

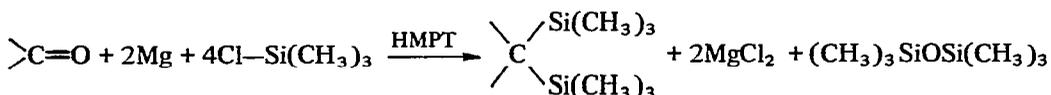
RAYMOND CALAS, JACQUES DUNOGUES, CLAUDE BIRAN et NORBERT DUFFAUT, avec la collaboration technique de FRANÇOISE PISCIOTTI et PAULETTE LAPOUYADE

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)

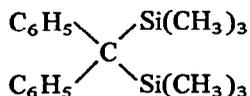
Nous avons déjà étudié l'action de chlorosilanes sur divers dérivés carbonylés en présence de magnésium^{1,2}. Dans le cas de cétones non énolesables, nous avons observé la formation d'alcoxyasilanes C-siliciés en position α , donnant par hydrolyse les homologues siliciés des alcools tertiaires correspondants³. En variant les conditions opératoires, en particulier en opérant à 100–110° au sein de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), nous avons pu réaliser une double silylation sur l'atome de carbone du groupe carbonyle, avec départ de l'oxygène.

La réaction globale paraît être:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

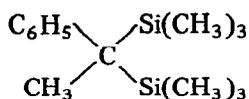
À une suspension de 4.8 g (0.2 at-g) de magnésium dans une solution de 55 g (0.5 mole) de triméthylchlorosilane dans 80 ml d'HMPT, l'ensemble étant porté préalablement à 100–110°, nous ajoutons, goutte à goutte, 18.2 g (0.1 mole) de benzophénone dissoute dans 40 ml d'HMPT. Une réaction exothermique se produit. Nous maintenons une température d'environ 95° pendant 75 heures après la fin de l'addition. Après hydrolyse, nous obtenons le diphenyl bis(triméthylsilyl)méthane (p.f., 103°) de formule:



(I) avec un rendement de 65%

Ce composé avait jusqu'ici été préparé à partir du diphenyldichlorométhane, par Merker et Scott⁴, avec un rendement de 7.6% seulement.

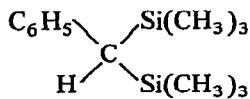
Dans les mêmes conditions, l'acétophénone et le benzaldéhyde nous ont conduits aux dérivés disiliciés correspondants de formule:



(II)

(Éb. (1 mm), 97–99°)

et

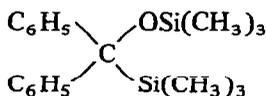


(III)

(Éb. (25 mm), 126–128°)

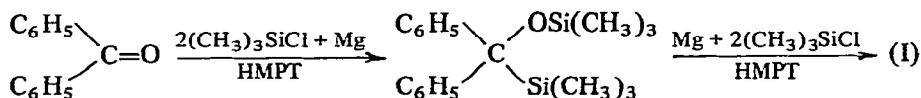
avec des rendements respectifs de 75 et 50%.

À partir des mêmes réactifs, mais dans d'autres conditions opératoires³, nous avons obtenu le composé de formule:

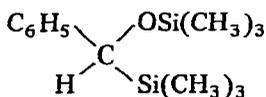


(IV)

Ce dérivé chauffé dans l'HMPT en présence de magnésium et de triméthylchlorosilane à 100–110° donne (I). (IV) peut donc être envisagé comme un intermédiaire dans la réaction de double silylation selon:



Signalons qu'à partir du benzaldéhyde, nous avons préparé dans de bonnes conditions le composé intermédiaire:



dont l'hydrolyse conduit à l'alcool secondaire α -silicié, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHSi}(\text{CH}_3)_3$ difficile à obtenir jusqu'ici⁴.

Ces résultats ne constituent qu'un travail préliminaire. Nous envisageons d'étendre ce travail à divers aldéhydes et cétones ainsi qu'aux différentes fonctions organiques multiples (esters, nitriles, chlorures d'acide, etc.). Nous ferons varier en outre la nature des réactifs siliciés (mono- ou polyhalogénosilanes et autres dérivés siliciés fonctionnels) ainsi que celle des solvants.

Enfin, nous essaierons d'appliquer ce type de réaction à des dérivés organiques d'autres métaux tels que le germanium et l'étain.

Cette méthode nouvelle de création de la liaison Si–C constitue un moyen d'accès facile aux dérivés *gem*-disiliciés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pisciotti et J. Dunogues, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 322.
- 2 R. Calas, J. Dunogues, N. Duffaut et C. Biran, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 494.
- 3 R. Calas, C. Biran, J. Dunogues et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 269 (1969) 412.
- 4 R.L. Merker et M.J. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2243.

J. Organometal. Chem., 20 (1969) P22–P24