

Preliminary communication

Obtention de dérivés alléniques α -siliés par monodésilylation du bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne

PAUL BOURGEOIS* et GEORGE MÉRAULT*

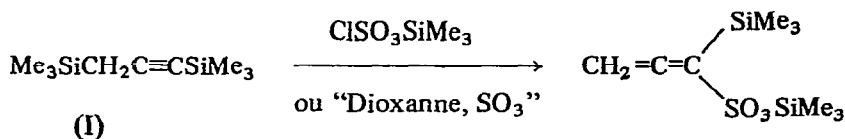
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 1 mai 1972)

SUMMARY

In the presence of electrophilic reagents cleavage occurs at the silicon–propargylic carbon bond of 1,3-bis(trimethylsilyl)propyne with rearrangement to an allene. This reaction is a method of synthesis for α -silylated allenic derivatives.

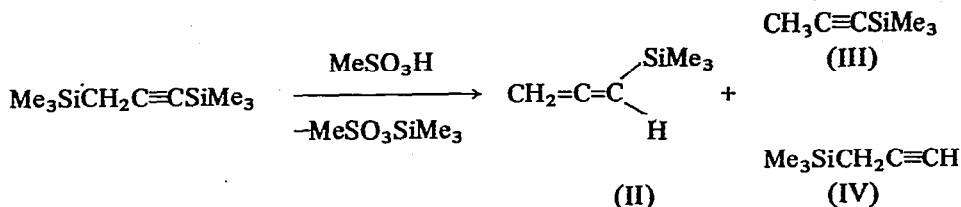
Dans une précédente note¹ nous avons montré que le chlorosulfonate de triméthylsilyle ou le "dioxanne, SO_3 ", réactifs électrophiles, réagissaient sur le bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne (I) en provoquant une scission de la liaison Si–C propargylique avec transposition allénique:



On pouvait prévoir des réactions du même type avec d'autres réactifs électrophiles et en particulier l'action d'un hydracide devrait conduire au triméthylsilyllallène.

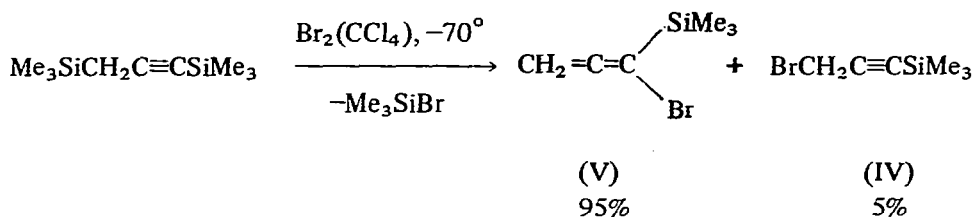
En effet, lorsqu'on traite (I) par l'acide méthanesulfonique, on obtient le triméthylsilyllallène (II) avec un rendement de l'ordre de 80%. A côté de ce dernier on note cependant la présence de ses deux isomères (III) et (IV) (respectivement 5 et 5%).

*Groupe de Recherche de Monsieur le Doyen Raymond CALAS.



Il faut noter que si de nombreux dérivés alléniques α -siliciés ont été jusqu'ici synthétisés^{2 à 10}, le triméthylsilyllallène n'avait jamais été obtenu dans de bonnes conditions. Cadiot et coll.¹¹ signalent sa formation (10%) lors de la silylation du magnésien du bromure de propargyle dans l'éther. De même Jaffe⁶ l'obtient à côté du triméthylsilyl-3 propyne lors de la silylation du lithien de l'allène. Notre méthode constitue donc un bon moyen d'accès au triméthylsilyllallène.

Le bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne est également scindé par le brome et conduit au bromo-1 triméthylsilyl-1 allène (V) (On note également la formation de l'isomère acétylénique (VI), 5%). Ces deux composés ont été caractérisés par infrarouge et RMN; la composition du mélange a été déterminée par RMN.



PARTIE EXPERIMENTALE

(a) *Désilylation par MeSO₃H.* Dans un ballon à deux entrées surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, nous plaçons 18.5 g (0.1 mole) de (I) en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre puis nous introduisons goutte à goutte 9.5 g (0.1 mole) de MeSO₃H, à température ambiante. Après addition, la réaction est pratiquement terminée. Par distillation nous éliminons l'éther puis nous distillons 9.6 g (Rdt. 84%) du mélange (II), (III) et (IV), Eb. (760 mm) 88–97°. En queue de distillation nous recueillons: MeSO₃SiMe₃, 15 g (Rdt. 89%), Eb. (25 mm) 103–104°. Les caractéristiques physicochimiques des composés (II), (III) et (IV) sont données dans le Tableau 1.

(b) *Désilylation par Br₂.* Même mode opératoire mais la réaction est effectuée à -70°; à partir de 9.2 g de (I) et 8 g de Br₂ nous recueillons 8.8 g (Rdt. 92%) du mélange (V) + (VI), E (25 mm) 82–83°. (Trouvé: C, 38.83; H, 5.87; Br, 41.18; Si, 14.54. C₆H₁₁BrSi calc.: C, 39.69; H, 5.75; Br, 41.88; Si, 14.55%.)

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES IR ET RMN DES DERIVES OBTENUS

Composé		IR (cm ⁻¹)	RMN (δ , ppm)	
II	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$	1935	$\begin{array}{c} \text{H} \\ / \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \backslash \end{array}$	4.80; C=C=CH ₂ , 4.25; SiMe ₃ , 0.1
III	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2172	CH ₃ ,	1.82; SiMe ₃ , 0.1
IV	$\nu(\text{C}\equiv\text{CH})$	3317	-C \equiv CH,	1.8; -CH ₂ -, 1.4;
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2102	SiMe ₃ ,	0.1
V	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$	1932	-CH ₂ =C=,	4.5; SiMe ₃ , 0.18
VI	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2168	-CH ₂ -,	3.83; SiMe ₃ , 0.15

CONCLUSION

La monodésilylation du bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne nous a permis de réaliser non seulement la synthèse du triméthylsilyllallène qui jusqu'ici n'avait pas été préparé avec de bons rendements mais également permet d'obtenir des dérivés alléniques siliés fonctionnels qui éventuellement peuvent être utilisés comme agents de synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Bourgeois et G. Mèrault, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 275 (1971) 714.
- 2 K. Schiina et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5367; H. Gilman et D. Aoki, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 44.
- 3 T. Brennan et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 185.
- 4 R. Muller et H. Beyer, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1957.
- 5 R. West, P.A. Carney et I.C. Mineo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3788; R. West et P.A. Gornowicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1720.
- 6 J. Jaffe, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 53.
- 7 R. Mantione et Y. Leroux, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 5.
- 8 G. Kobrich et H. Wagner, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, (1970) 524.
- 9 L.M. Zubritskii, K.V. Bal'yan et L.N. Cherkasov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2967; L.N. Cherkasov, S.I. Radchenko et K.S. Kupin, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 936.
- 10 J. Klein et S. Brenner, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 291.
- 11 J.C. Masson, M. Le Quan et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 777.