

Preliminary communication

C-Silylation à partir de chlorures d'acides

JEAN-PAUL PICARD, PAUL BOURGEOIS, JACQUES DUNOGUES 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, 33-Talence (France)

(Reçu le 1 mai 1972)

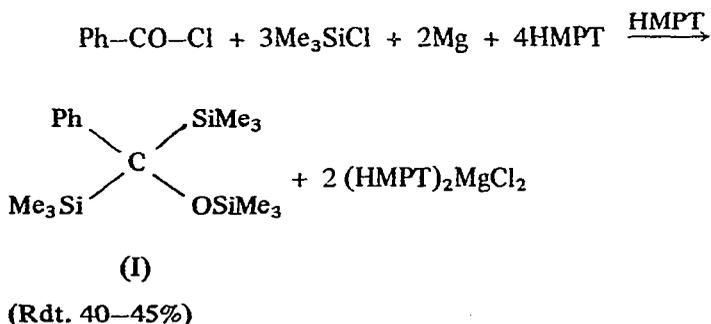
SUMMARY

The method of C-silylation by the system trimethylchlorosilane–magnesium–HMPT has been extended to acidic chlorides.

Le système triméthylchlorosilane–magnésium–hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) nous a permis, au cours de travaux antérieurs, de réaliser la C-silylation de divers composés organiques fonctionnels: aldéhydes, cétones, esters, amides et nitriles.

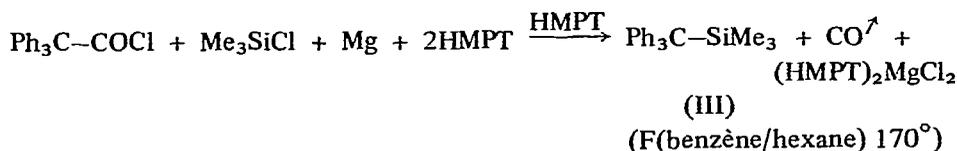
Ce travail constitue l'extension de notre méthode de C-silylation aux chlorures d'acides. Alors que, parallèlement, une étude a été entreprise avec des chlorures d'acides α -éthyléniques¹, les essais ont ici porté sur trois chlorures d'acides: les chlorures de benzoyle, de triphénylacétyle et de triméthylacétyle. Dans ce dernier cas, nous avons réalisé le premier exemple de C-silylation directe, en présence de magnésium, d'un composé carbonylé aliphatique saturé.

(a) Chlorure de benzoyle. Nous avons isolé le composé (I) obtenu suivant le schéma réactionnel:



Il est possible que (I) (préparé précédemment à partir du benzoate de triméthylsilyle²) provienne de la silylation de Ph-CO-SiMe_3 (II) formé dans un stade intermédiaire: en effet nous avons mis en évidence de faibles quantités de (II) au cours de l'opération et l'on sait que (II) donne facilement (I) par silylation ultérieure². La tétraméthylurée convient également comme solvant pour ces réactions.

(b) *Chlorure de triphénylacétyle*. La réaction donne, avec un très bon rendement, $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ (III) car la silylation s'accompagne d'une décarbonylation:

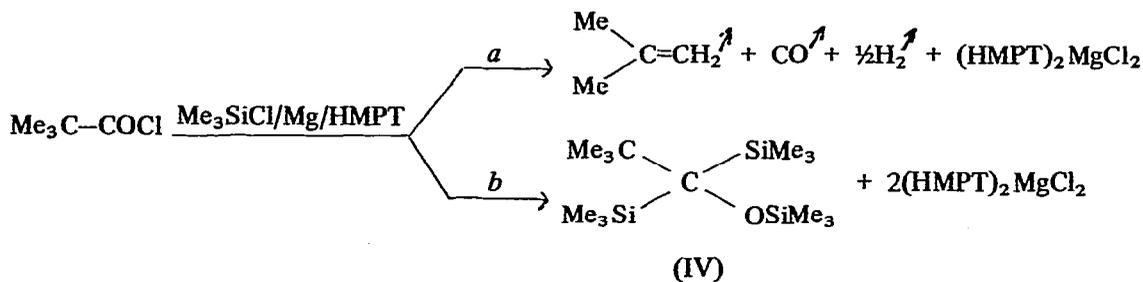


(III) avait déjà été obtenu par action de Me_3SiCl sur un dérivé métallé de Ph_3CH^3 et par silylation réductrice de Ph_3COH^4 .

Pour notre part, nous avons préparé (III) par action du système triméthylchlorosilane-magnésium-HMPT sur le chlorure de triphénylméthyle.

Il est permis de penser que l'oxyde de carbone provient de la décomposition soit de $\text{Ph}_3\text{C-COCl}$ (on sait que ce composé se décarbonyle facilement⁵), soit de $\text{Ph}_3\text{C-CO-SiMe}_3$ qui se formerait dans un stade intermédiaire.

(c) *Chlorure de triméthylacétyle*. Le chlorure de triméthylacétyle se décompose partiellement, mais nous avons pu obtenir le composé (IV) avec un rendement voisin de 25%.



La réaction *a* correspond à la décomposition du chlorure de triméthylacétyle en isobutène, oxyde de carbone et gaz chlorhydrique qui réagit sur le magnésium.

(IV), identifié par microanalyse, IR, RMN et spectrométrie de masse n'avait jamais été décrit; F(méthanol) 210°.

Ces exemples montrent l'intérêt que peut présenter la C-silylation des chlorures d'acides en synthèse organosilicique.

Bien que (IV) ait été obtenu avec un rendement relativement faible il faut souligner l'importance de la réaction *b*: tous les essais positifs effectués jusqu'ici avec les composés carbonylés en série aliphatique saturée avaient conduit à des dérivés *O*-siliciés et non *C*-siliciés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Dunoguès, M. Bolourtchian, R. Calas, N. Duffaut et J.P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 2 J.P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 3 C.R. Hauser et C.R. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5846.
- 4 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C51.
- 5 notamment: Schmidlin, *Chem. Ber.*, 43 (1910) 1137.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)