

## Preliminary communication

### Action du triméthylchlorosilane sur l'époxystyrène et l'époxy-1,2 butane en présence de magnésium

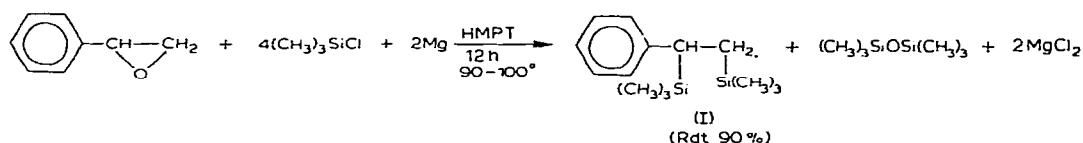
J. DUNOGUES, R. CALAS, N. DUFFAUT et J.-P. PICARD\*

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)

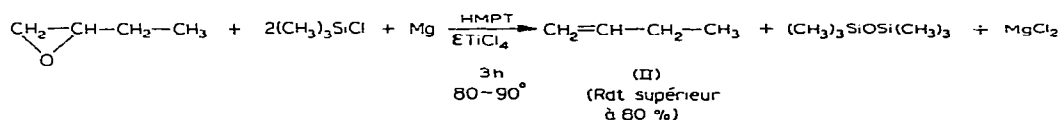
(Reçu le 30 octobre 1970)

Au cours de travaux antérieurs, nous avons étudié l'action du triméthylchlorosilane sur diverses fonctions organiques en présence de magnésium et au sein de solvants tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), ce qui nous a permis de mettre au point de nouvelles méthodes de création de la liaison Si-C. Ainsi avons-nous effectué une double silylation du styrène conduisant au phényl bis(triméthylsilyl)-1,2 éthane<sup>1</sup>. Ce travail constitue l'extension aux époxydes de cette méthode nouvelle de silylation.

Avec l'époxystyrène, nous avons effectué la réaction suivante:



Avec l'époxy-1,2 butane il y a formation de butène-1\*\*:



Ces deux réactions appellent plusieurs remarques:

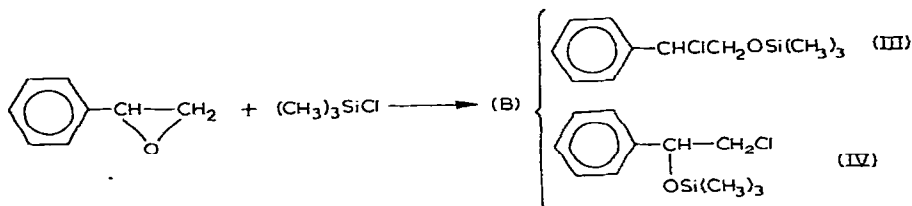
(a) Les chlorosilanes réagissant très facilement sur les époxydes<sup>2</sup>, on peut supposer que la réaction commence par une ouverture du cycle; nous avons donc été amenés à faire réagir le triméthylchlorosilane seul sur les époxydes de départ.

Avec l'époxy-1,2 butane il se forme un mélange (A) contenant 65% de chloro-1 triméthylsiloxy-2-butane et 35% de chloro-2 triméthylsiloxy-1 butane<sup>3</sup>.

\*Avec la collaboration technique de Mesdames J. Gerval et P. Lapouyade.

\*\*L'époxypropane conduit de même au propène avec un excellent rendement.

Avec l'époxystyrène, on obtient composé (B) qui pourrait également être un mélange de (III) et (IV):



Nous avons ensuite vérifié que (A) et (B) conduisaient respectivement à (I) et (II) par action du triméthylchlorosilane en présence de magnésium et au sein d'HMPT [avec une trace de  $\text{TiCl}_4$  en ce qui concerne (A)]. Lors de ce deuxième stade, on peut envisager la formation d'un magnésien  $\beta$ -alcoxy-silicié peu stable<sup>4</sup> conduisant à l'éthylénique; la formation de ce magnésien pourrait être favorisée soit par l'activation du groupe phényle [pour (B)], soit grâce à la présence de  $\text{TiCl}_4$  [dans le cas de (A)].

Dans cette hypothèse alors que le styrène peut subir une double silylation ultérieure<sup>1</sup>, le butène-1 peu réactif se dégage.

Une étude ultérieure permettra d'interpréter d'une manière plus approfondie les résultats obtenus.

(b) Les différents stades de ces opérations donnant lieu à des réactions très violentes, il est nécessaire d'ajouter, goutte à goutte et avec agitation l'époxyde dans le milieu réactionnel préalablement porté à  $90^\circ$  et en réglant la vitesse d'addition pour maintenir cette température.

(c) Le composé (I) ( $n_D^{20}$ : 1.4923;  $d_4^{20}$  0.879) a été identifié par microanalyse IR, RMN, spectrométrie de masse et par comparaison avec le composé précédemment préparé par double silylation du styrène<sup>1</sup>. Le butène-1 a été identifié par comparaison (IR et chromatographie en phase gazeuse) avec un échantillon de butène-1 d'origine industrielle. Le chlorure de magnésium formé se complexait avec HMPT ( $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HMPT}$ ).

En conclusion, le système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT permet la création de liaisons Si-C avec un composé tel que l'époxystyrène. Avec l'époxy-1,2 butane la réduction s'effectue mais nous isolons l'hydrocarbure éthylénique et non le dérivé de double silylation. Ce travail constitue un nouvel exemple de l'intérêt que peut avoir un tel système comme agent de silylation et comme agent de réduction.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Dunogues, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
- 2 M.F. Shostakovskii, M.S. Malinovskii, M.R. Romantsevich et D.A. Kochkin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ord. Khim. Nauk.*, (1956) 632; M.S. Malinovskii et M.K. Romantsevich, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 888; S. Kohama, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81 (1960) 1602.
- 3 J.P. Picard, *Thèse de 3ème Cycle*, Bordeaux (26 Octobre 1967).
- 4 L.S. Moody, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5754.