

C-SILYLATION DE CÉTONES A PARTIR DE CHLOROTRIALKYLSILANES ET DE MAGNÉSIUM

R. CALAS, J. DUNOGUES, J.-P. PILLOT, C. BIRAN ET N. DUFFAUT

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 22 mai 1970)

SUMMARY

The trimethylchlorosilane/magnesium/hexamethylphosphoric triamide system reacts with arylaliphatic ketones suffering steric hindrance to yield the corresponding C-substituted silicon alcoxysilanes, which after hydrolysis, lead to C-substituted silicon homologs of tertiary alcohols. Furthermore, under certain conditions phenyl-tert-butylketone can give *para*-substituted alcoxysilane which upon hydrolysis yields the *para*-silyl-substituted secondary alcohol.

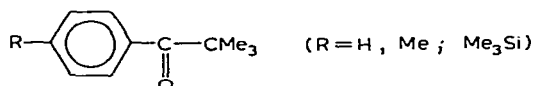
RÉSUMÉ

Le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide réagit sur des cétones arylaliphatiques encombrées pour donner les alcoxysilanes C-siliciés correspondants qui, après hydrolyse, conduisent aux homologues C-siliciés d'alcools tertiaires. De plus, dans certaines conditions, la phenyl-tert-butylcétone peut donner l'alcoxysilane *para*-silicié qui, après hydrolyse, conduit à l'alcool secondaire *para*-silyl-substitué.

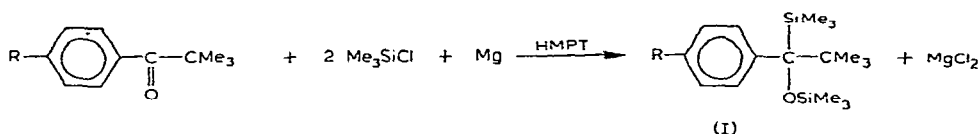
INTRODUCTION

Nous avons précédemment montré¹ que l'action d'organochlorosilanes sur des cétones aromatiques dans des solvants tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) en présence de magnésium, peut conduire selon le mode opératoire, soit à des alcoxysilanes dérivés des homologues C-siliciés d'alcools tertiaires, soit à des alcoxysilanes dérivés d'alcools secondaires *para*-silyl-substitués.

Nous avons poursuivi ce travail en étudiant l'action du triméthylchlorosilane sur des cétones arylaliphatiques encombrées du type :

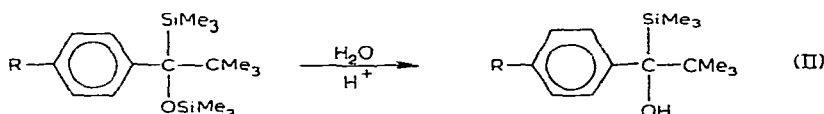


Ainsi nous avons effectué la réaction suivante :

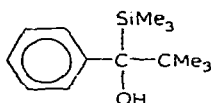


Lorsque R est différent de H, nous obtenons les alcoxysilanes du type (I) avec de bons rendements.

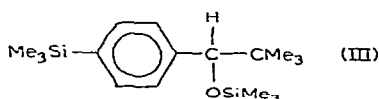
L'hydrolyse de (I) en milieu acide conduit à l'homologue C-silicié de l'alcool tertiaire, suivant :



Lorsque R = Me₃Si, l'hydrolyse acide entraîne également la scission de la liaison C₆H₅-Si et nous obtenons :



Lorsque R = H nous pouvons obtenir deux types d'alcoxysilanes suivant le mode opératoire : en opérant à 60° dans l'HMPT, la phényl-tert-butylcétone conduit essentiellement au dérivé du type (I), et on opérant à température plus élevée (90°) à l'isomère *para*-silyl-substitué de formule :



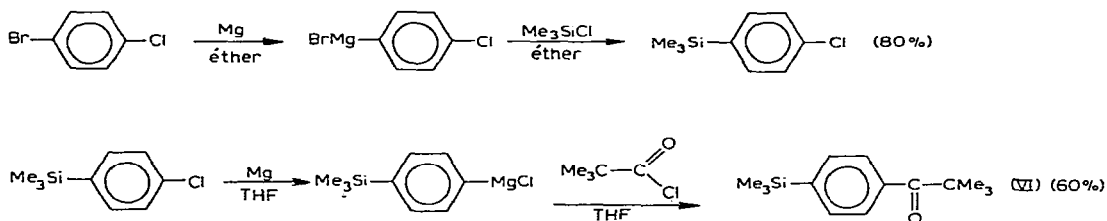
Lorsque nous effectuons la réaction ci-dessus dans la tétraméthylurée (TMU), nous obtenons (III) quelle que soit la température.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des cétones

Nous avons obtenu la phényl-tert-butylcétone (IV) (Éb. 82°/1.5 mm, n_D^{20} 1.5111 ; d_4^{20} 0.970) par condensation du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure de triméthylacétyle avec un rendement de 65%².

La *p*-tolyl-tert-butylcétone (Éb. 85°/1 mm, n_D^{20} 1.5114, d_4^{20} 0.963) a été préparée par condensation du chlorure de *p*-tolylmagnésium sur le chlorure de triméthylacétyle avec un rendement d'environ 60%. Nous avons synthétisé la *p*-(triméthylsilyl)-phényl-*t*-butylcétone suivant :



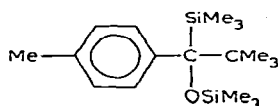
Le dérivé (VI) (Éb. $112^{\circ}/2$ mm, n_D^{20} 1.5026, d_4^{20} 0.939) paraît ne pas avoir été décrit ; il a été identifié par spectrométrie de masse, IR, RMN et microanalyse.

En IR (VI) présente les bandes d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1672 cm^{-1} ; $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ à 1250 cm^{-1} et $\rho(\text{Me}-\text{Si})$ à 840 et 743 cm^{-1} .

Le spectre RMN présente un signal à 0.28 ppm (groupe Me_3Si), un signal à 1.32 ppm (groupe CMe_3) et un massif entre 7.45 et 7.85 ppm (protons aromatiques), le cyclohexane (δ 1.45 ppm par rapport au tétraméthylsilane) étant pris comme référence interne. (Trouvé : C, 71.80 ; H, 9.34 ; Si, 12.04. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OSi}$ calc. : C, 71.79 ; H, 9.40 ; Si, 11.96%.)

Synthèse des alcoxysilanes C-siliciés

Exemple avec $R = \text{CH}_3$. Une suspension de 2.4 g de magnésium en poudre (0.1 atome-g) dans une solution de 30 g de triméthylchlorosilane (0.28 M) et de 80 ml d'HMPT est chauffée préalablement à 90° . Nous ajoutons alors goutte à goutte 17.6 g (0.1 M) de *p*-tolyl-*tert*-butylcétone. Une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à 90° (durée de l'addition $\frac{1}{2}$ h). Nous chauffons ensuite à 90° jusqu'à disparition du magnésium (4 h). Après hydrolyse acide dans la glace, extraction de la phase organique à l'éther, neutralisation et séchage, nous recueillons par distillation 23.8 g du composé de formule :

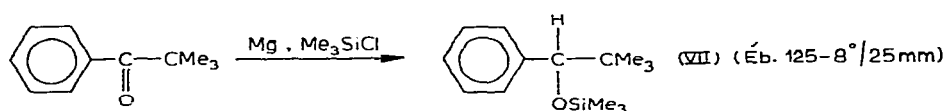


avec un rendement de 74% .

Nous avons également préparé les alcoxysilanes C-siliciés mentionnés dans le Tableau 1.

L'action du triéthylchlorosilane sur la phényl-*t*-butylcétone conduit dans l'HMPT à l'alcoxysilane silicié en *para* même à 60° .

Signalons qu'en utilisant une mole de phényl-*t*-butylcétone pour une mole de triméthylchlorosilane et un atome-g de magnésium, et en opérant à 45° , on obtient le dérivé triméthylsilicié du phényl-*tert*-butylméthanol :



Ces nouveaux alcoxysilanes ont été identifiés par spectrométrie de masse, IR, (continué p. 48)

TABLEAU 1

PRÉPARATION DES ALCOXYSILANES C-SILICIÉS

Cétone	Solvant	Temp.	Alcoxysilanes	Rdt. (%)	Éb./mm	n_D^{20}	d_4^{20}
Phényl-tert-butylcétone	HMPT	60°	$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{CMe}_3 \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	45	117/2	1.5056	0.943
	HMPT ou TMU	90° ^a	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ p\text{-Me}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CMe}_3 \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	71	100-110/1	1.4775	0.891
<i>p</i> -Tolyl-tert-butylcétone	HMPT	90°	$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \\ p\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CMe}_3 \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	74	120-125/0.8	1.5050	0.942
(<i>p</i> -Triméthylsilyl)phényl- tert-butylcétone	HMPT	90°	$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \\ p\text{-Me}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CMe}_3 \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	63	^b		

^a À 60° dans la TMU, la phényl-*t*-butylcétone conduit aussi au dérivé (III) alors que dans l'HMPT la réaction est orientée vers (I). ^b F. 60°.

TABLEAU 2

ANALYSE DES ALCOXYSILANES C-SILICIÉS

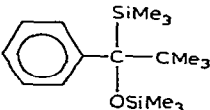
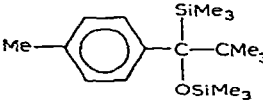
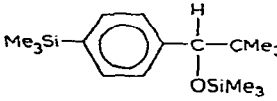
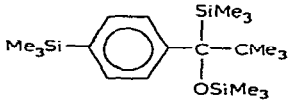
Alcoxysilane	Formule brute	Analyse: trouvé (calc.) (%)		
		C	H	Si
	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{OSi}_2$	66.54 (66.23)	10.57 (10.39)	17.92 (18.18)
	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{OSi}_2$	67.27 (67.08)	10.80 (10.56)	17.57 (17.34)
	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{OSi}_2$	66.15 (66.23)	10.21 (10.39)	18.28 (18.18)
	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{OSi}_3$	63.19 (63.16)	10.45 (10.53)	22.08 (22.11)

TABLEAU 3

HYDROLYSE DES ALCOXYSILANES C-SILICIÉS

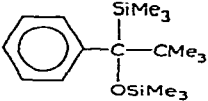
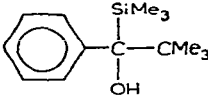
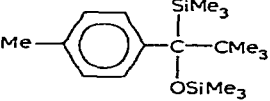
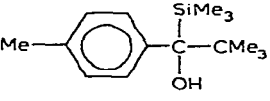
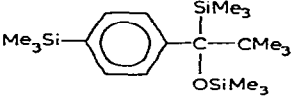
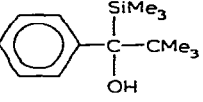
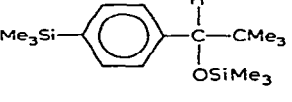
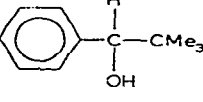
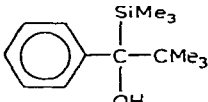
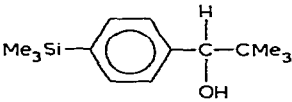
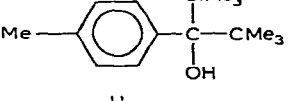
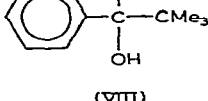
Alcoxysilane	Alcool	Éb./mm	n_D^{20}	d_4^{20}
		100–105°/1	1.5190	0.963
		110–116°/1.5	1.5170	0.958
				
				
	(VIII)			
		F.45° (VIII) a également été obtenu par hydrolyse de (VII). Les produits d'hydrolyse ont été identifiés par IR, RMN et microanalyse.		

TABLEAU 4

ANALYSE DES ALCOOLS OBTENUS PAR HYDROLYSE DES ALCOXYSILANES C-SILICIÉS^a

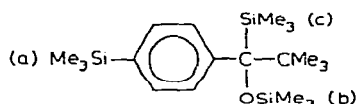
Alcool	Formule brute	Analyse: trouvé (calc.) (%)		
		C	H	Si
	C ₁₄ H ₂₄ OSi	71.19 (71.19)	10.06 (10.17)	11.47 (11.87)
	C ₁₄ H ₂₄ OSi	70.77 (71.19)	9.97 (10.17)	12.00 (11.87)
	C ₁₅ H ₂₆ OSi	72.41 (72.00)	10.46 (10.40)	
	C ₁₁ H ₁₆ O	80.51 (80.49)	9.69 (9.76)	
(VIII)				

^a Excepté le dérivé (VIII), ces dérivés paraissent n'avoir jamais été décrits.

RMN et microanalyse.

Les spectres IR de ces divers alcoxysilanes qui possèdent les bandes d'absorption caractéristiques du groupe triméthylsilyle, présentent en outre une bande $\nu(\text{Si-O-C})$ vers 1100 cm^{-1} .

Les spectres RMN de ces dérivés sont en accord avec les formules proposées ; en particulier le spectre RMN (référence interne cyclohexane) de l'alcoxysilane de formule :



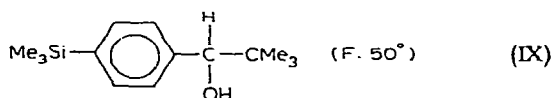
en solution dans CCl_4 montre que les protons (a) et (b) ont des déplacements chimiques très voisins situés à 0.27 ppm. Les protons (c) ont un déplacement chimique de 0.15 ppm. Les pics correspondant aux protons (a) et (b) peuvent être résolus en étudiant le spectre RMN de cet alcoxysilane dans une solution tétrachlorure de carbone/benzène.

Hydrolyse des alcoxysilanes C-siliciés

Les homologues C-siliciés des alcools tertiaires ont été préparés par hydrolyse acide des alcoxysilanes correspondants, effectuée en milieu homogène dans l'éthanol ou dans une solution éthanol/acétone. Après 24 h de reflux, l'hydrolyse est complète et donne les résultats mentionnés dans le Tableau 3.

De plus, nous avons recoupé la structure de (VIII) en le comparant à l'alcool obtenu par réduction de la phényl-tert-butylcétone par l'hydruure de lithium-aluminium.

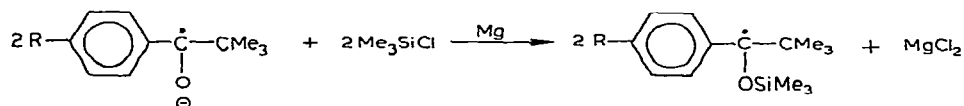
La réduction de (VI) par l'hydruure de lithium-aluminium nous a conduit à l'alcool (IX) :



(IX) traité par le triméthylchlorosilane en présence d'une amine tertiaire donne (III).

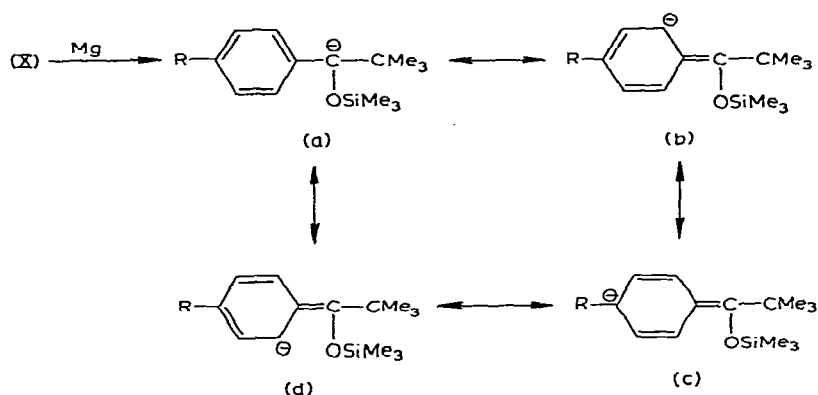
DISCUSSION

Au cours de travaux antérieurs¹, nous avons admis dans un premier stade la formation d'un ion radical en présence de magnésium. Cet ion radical peut fixer un groupe triméthylsilyle pour donner le radical alcoxysilicié correspondant, le chlore s'éliminant sous forme de chlorure de magnésium :

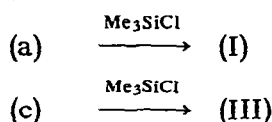


(X)

Ce radical, que nous avons représenté par une de ses formules limites, est stabilisé par conjugaison. Puis à partir de ce radical, il y aurait formation, en présence de magnésium, d'un ion négatif également stabilisé par conjugaison :



Cet ion négatif peut fixer un autre groupe triméthylsilyle pour donner l'alcoxysilane correspondant :



Nous n'avons retenu que les formules limites (a) et (c) car nous n'avons pas observé en quantité notable la formation de produit C-silié en position *ortho* (probablement pour des raisons stériques). Si la position *para* est substituée, il se forme l'alcoxysilane (I). Lorsque la position *para* est libre, (I) et (III) se forment concurrentiellement, mais on peut orienter la réaction vers (I) en opérant à 60° dans l'HMPT, ou vers (III) en opérant dans l'HMPT ou dans la TMU à 90°.

CONCLUSION

L'action d'un organomagnésien mixte sur une cétone non énolisable conduit, après hydrolyse, à l'alcool tertiaire ou, dans le cas de cétones encombrées, à des proportions plus ou moins importantes d'alcool secondaire.

Le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide réagit sur la phényl-tert-butylcétone ou des dérivés *para*-substitués de cette cétone, en conduisant, après hydrolyse, à l'homologue silié de l'alcool tertiaire correspondant. Le résultat est donc la création d'une liaison silicium-carbone, au lieu d'une liaison carbone-carbone comme avec les organomagnésiens, bien que le mécanisme paraisse différent. Quant à la liaison C-O-Mg qui se forme à partir des organomagnésiens, elle est remplacée par la liaison C-O-Si dont l'hydrolyse conduit également à C-OH.

Il est à noter que l'introduction d'un groupe trialkylsilié paraît beaucoup plus facile que celle d'un groupe carboné. Toutefois, suivant les conditions opératoires, le groupe trialkylsilyle ne se place pas sur le carbone fonctionnel mais sur le noyau et l'on obtient alors le dérivé *para*-silié de l'alcool secondaire. On peut cependant

réaliser la synthèse Si-C sur le carbone fonctionnel à condition de bloquer la position *para*, par exemple avec un groupe méthyle ou un groupe triméthylsilyle.

Ces réactions permettent de transposer aux halogénosilanes des synthèses magnésiennes effectuées à partir des halogénures organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 412.
- 2 J. H. FORD, C. D. THOMPSON ET C. S. MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2621.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 43-50