

Preliminary communication

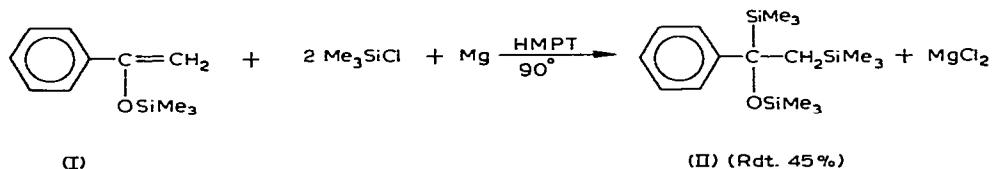
Silylation d'énoxysilanes aromatiques

P. CAZEAU, E. FRAINNET, J. DUNOGUES et R. CALAS

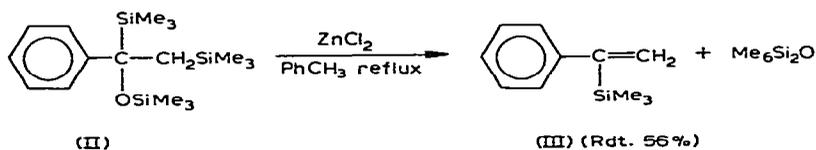
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 Talence (France)

(Reçu le 31 décembre 1971)

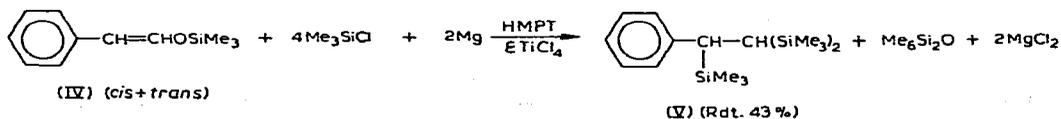
Les travaux de Calas *et al.* ont montré que l'action du triméthylchlorosilane sur des hydrocarbures à double liaison activée par conjugaison, soit avec un groupe aromatique¹, soit avec une autre double liaison², en présence de magnésium au sein d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), conduit à une double silylation de ces hydrocarbures. Nous avons essayé d'étendre cette méthode au cas de composés énoxysiliciés. Nous avons, ainsi, observé, dans le cas de l' α -triméthylsilyloxystyrène (I), la réaction suivante:



Par ailleurs, quand on porte au reflux une solution de (II) dans le toluène en présence de ZnCl_2 , on obtient l' α -triméthylsilylstyrène (III):



D'autre part, en présence de TiCl_4 , le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ avait conduit à des résultats intéressants en série benzylique et allylique³. Nous avons donc étudié le comportement du β -triméthylsilyloxystyrène (IV) dans les mêmes conditions; nous avons ainsi noté qu'intervenait la réaction suivante:



PARTIE EXPERIMENTALE

(1) *Préparation de l' α -triméthylsilyloxystyrène (I) et du β -triméthylsilyloxystyrène (IV)*. Les énoxysilanes (I) et (IV) sont préparés par extension d'une méthode déjà décrite⁴. (α triméthylsilyloxystyrène (I): Eb. 115°/7 mm, Rdt. 55%; β triméthylsilyloxystyrène (IV): Eb. 86°/1 mm, Rdt. 50%).

(2) *Obtention du bis(triméthylsilyl)-1,2 triméthylsilyloxy-1 phényl-1 éthane (II)*. Dans un ballon de Grignard de 250 cm³ on introduit 150 cm³ de HMPT, 3.6 g (0.15 atome gramme) de magnésium en poudre et 32.4 g (0.3 moles) de triméthylchlorosilane. Le mélange réactionnel est porté à 90° pendant quatre heures puis on introduit goutte à goutte, à cette température, 19.2 g (0.1 mole) d'énoxysilane (I).

Après quatre heures d'agitation à 90° on note la disparition quasi complète du magnésium.

On refroidit et essore le chlorure de magnésium qui est rincé à l'éther de pétrole léger. Après lavage neutralisation et séchage de la phase organique on recueille par distillation 15.3 g (Rdt. 45%) de (II). (Eb. 115–116°/0.7 mm. Trouvé: C, 62.03; H, 10.08; Si, 24.89. C₁₇H₃₄OSi₃ calc.: C, 60.35; H, 10.06; Si, 24.85%).

En infrarouge on observe, entre autres, une bande d'absorption d'intensité moyenne, à 1600 cm⁻¹ attribuable au noyau aromatique ainsi qu'une absorption intense vers 1100 cm⁻¹ attribuable à $\nu(\text{SiOC})$.

Le spectre RMN est en accord avec la formule (II) proposée,

(3) *Obtention de l' α triméthylsilylstyrene (III)*. Dans un ballon de 50 cm³ on introduit 10 g (0.029 moles) de (II), 0.2 g de ZnCl₂, 11.5 g de toluène. Après deux heures de reflux, la température du bain d'huile étant maintenue à 130°, on distille 3 g (Rdt. 56%) de (III). (Eb. 52°/1 mm). Ce composé a été identifié avec un échantillon authentique⁵.

En infrarouge on note la disparition de la bande à 1100 cm⁻¹, $\nu(\text{SiOC})$, de (II). Le spectre RMN est en accord avec la formule (III).

(4) *Obtention du tris(triméthylsilyl)-1,2,2 phényl-1 éthane (V)*. Les conditions opératoires sont sensiblement les memes que pour l'obtention de (II). Après quatre heures de reflux on ajoute quelques gouttes de TiCl₄. L'agitation et le chauffage sont maintenus quatre heures supplémentaires.

A partir de 9.5 g d'énoxysilane (IV) (1/20 de mole) on obtient après distillation 7 g (Rdt. 43%) de (V). (Eb. 112–114°/0.7 mm. Trouvé: C, 63.35; H, 10.68; Si, 25.68. C₁₇H₃₄Si₃ calc.: C, 63.35; H, 10.67; Si, 26.08%).

On note en infrarouge la disparition des bandes $\nu(\text{Si-O-C})$ et $\nu(\text{C=C})$ de (IV). Les données RMN sont en accord avec la structure (V).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
- 2 J. Dunogués, R. Calas, J. Dédier et F. Piscioti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 3 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C51.
- 4 Société des Usines Chimiques Rhone – Poulenc, *Brevet francais No. 1436 568*, Déposé le 12/10/64, Délivré le 21/03/66.
- 5 A.D. Petrov, V.F. Mironov et V.G. Glukhovtsev, *Zh. Obshch. Khim.*, 27 (1957) 1535; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 3668.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)