

## Preliminary communication

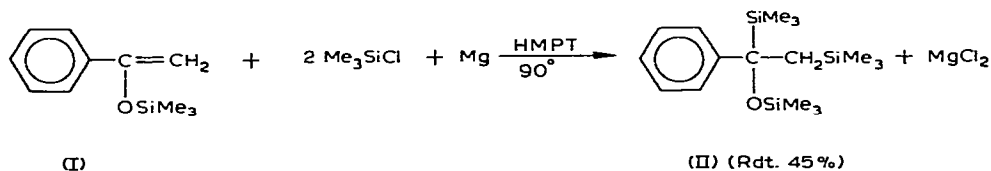
### Silylation d'énoxysilanes aromatiques

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

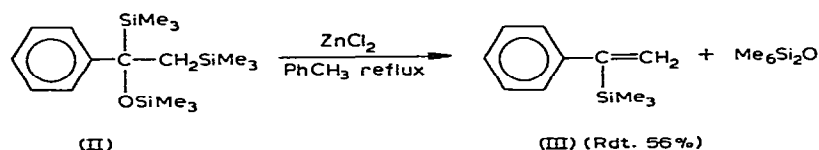
*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 Talence (France)*

(Reçu le 31 décembre 1971)

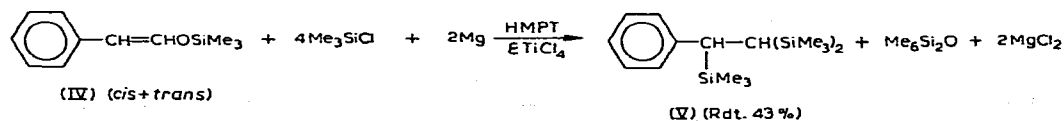
Les travaux de Calas *et al.* ont montré que l'action du triméthylchlorosilane sur des hydrocarbures à double liaison activée par conjugaison, soit avec un groupe aromatique<sup>1</sup>, soit avec une autre double liaison<sup>2</sup>, en présence de magnésium au sein d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), 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' $\alpha$ -triméthylsilyloxystyrène (I), la réaction suivante:



Par ailleurs, quand on porte au reflux une solution de (II) dans le toluène en présence de  $\text{ZnCl}_2$ , on obtient l' $\alpha$ -triméthylsilylstyrène (III):



D'autre part, en présence de  $\text{TiCl}_4$ , le système  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$  avait conduit à des résultats intéressants en série benzylique et allylique<sup>3</sup>. Nous avons donc étudié le comportement du  $\beta$ -triméthylsilyloxystyrène (IV) dans les mêmes conditions; nous avons ainsi noté qu'intervenait la réaction suivante:



## PARTIE EXPERIMENTALE

(1) *Préparation de l' $\alpha$ -triméthylsilyloxystyrène (I) et du  $\beta$ -triméthylsilyloxystyrène (IV)*. Les énoxysilanes (I) et (IV) sont préparés par extension d'une méthode déjà décrite<sup>4</sup>. ( $\alpha$  triméthylsilyloxystyrène (I): Eb. 115°/7 mm, Rdt. 55%;  $\beta$  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 cm<sup>3</sup> on introduit 150 cm<sup>3</sup> 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. C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>OSi<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup> attribuable au noyau aromatique ainsi qu'une absorption intense vers 1100 cm<sup>-1</sup> attribuable à  $\nu$ (SiOC).

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

(3) *Obtention de l' $\alpha$  triméthylsilylstyrene (III)*. Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> on introduit 10 g (0.029 moles) de (II), 0.2 g de ZnCl<sub>2</sub>, 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 authentique<sup>5</sup>.

En infrarouge on note la disparition de la bande à 1100 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (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 TiCl<sub>4</sub>. 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. C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>3</sub> calc.: C, 63.35; H, 10.67; Si, 26.08%).

On note en infrarouge la disparition des bandes  $\nu$ (Si–O–C) et  $\nu$ (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)