

Preliminary communication

Action du triéthylsilane sur quelques esters de l'acide phénylacétique

MARCEL PAUL et ÉMILE FRAINNET

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)

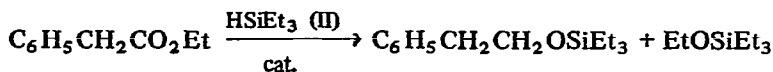
(Reçu le 7 mai 1971)

L'utilisation d'un catalyseur au nickel, préparé par action de HSiEt_3 sur NiCl_2 en présence de Et_2S^1 , nous a permis, lors de l'étude de l'action du triéthylsilane sur quelques esters de l'acide phénylacétique, de mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de composés appartenant à la famille des acétals bis(trialkylsilylés) de cétène $\text{>C=C(OSiR}_3)_2$, dont il est seulement fait mention dans quelques publications récentes^{2,3,4}.

Nous avons opéré en chauffant au reflux, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux, un mélange de triéthylsilane et de phénylacétate de méthyle ou d'éthyle en présence du catalyseur.

C'est ainsi qu'à partir de 0.1 mole (16.4 g) de phénylacétate d'éthyle (I), de 0.25 mole (28.4 g) de HSiEt_3 (II) et du catalyseur obtenu à partir de 1 g de NiCl_2 et 0.2 g Et_2S , nous avons obtenu après 72 heures de chauffage, 12.8 g (Rdt. 51%) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{SiEt}_3$ (III) et 11.7 g (Rdt. 32%) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C(OSiEt}_3)_2$ (IV), ainsi que de faibles quantités de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiEt}_3$ (V) et de EtOSiEt_3 (VI); au cours de la réaction il s'est dégagé environ 3400 cm^3 d'un gaz constitué par C_2H_6 (58%), C_2H_4 (7%) et H_2 (35%).

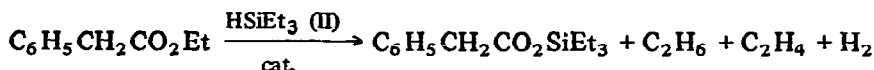
La présence de (V) et (VI) d'une part, et celle, d'autre part, de (III) accompagnée de C_2H_6 , C_2H_4 et H_2 indique que sont intervenus les deux types de scission suivants que nous avons déjà observés dans le cas de certains autres esters⁵:



(I)

(V)

(VI)

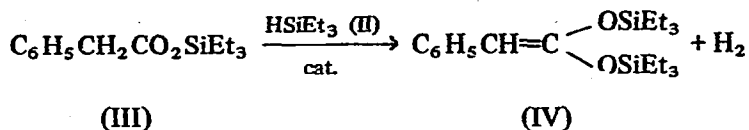


(I)

(III)

Toutefois la réaction se singularise ici, tout d'abord, par la formation de l'acétal silié de cétène (IV); par ailleurs la quantité d'ester silié (III) obtenue après distillation,

est inférieure à celle que l'on attendrait d'après le volume d'éthane et d'éthylène recueilli, et, parallèlement, le volume d'hydrogène est très supérieur à celui de l'éthylène. Il nous a semblé que cela pouvait s'interpréter par l'intervention du triéthylsilane (II) avec l'ester silicié (III) conduisant à la formation de (IV) et d'hydrogène selon le schéma:



Cette hypothèse a été vérifiée en faisant réagir, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, 0.1 mole de phénylacétate de triéthylsilyle (III) et 0.1 mole de triéthylsilane (II). Nous avons ainsi obtenu, après chauffage au reflux durant 100 heures, 15.3 g (Rdt. 42%) du composé (IV), dont les caractéristiques sont en accord avec la structure envisagée. n_D^{20} , 1.5095; d_4^{20} , 0.956. (Analyse: trouvé: C, 66.15; H, 9.89; Si, 15.18. Calc.: C, 65.86; H, 9.95; Si, 15.40%).

Le spectre RMN, enregistré en solution dans CCl_4 (référence interne: TMS) sur un appareil Varian A60, présente deux massifs situés vers $7 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-6}$ et un singulet à $4.6 \cdot 10^{-6}$ les courbes d'intégrations confirment qu'il s'agit respectivement des signaux attribuables

aux protons des groupes C_6H_5 , $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, et $\text{>C}=\text{C}<\text{H}$.

Dans le spectre IR (Fig.1), enregistré en film avec un appareil Perkin-Elmer 457, on observe, en particulier, à 1650 cm^{-1} une bande très forte attribuable à $\nu(\text{>C}=\text{C}<)$.

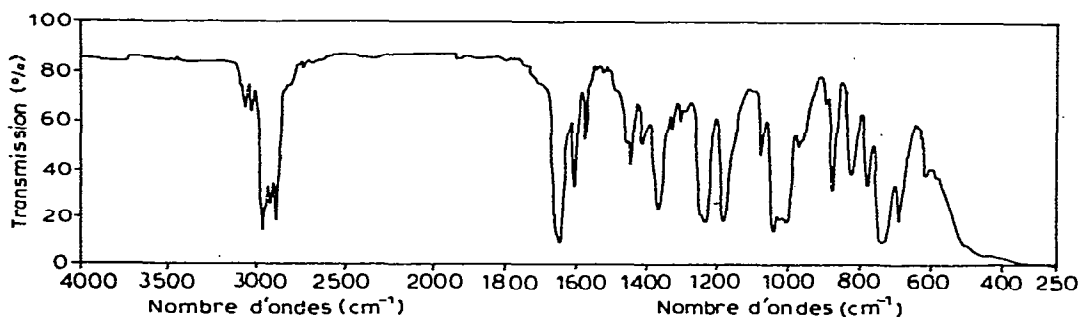
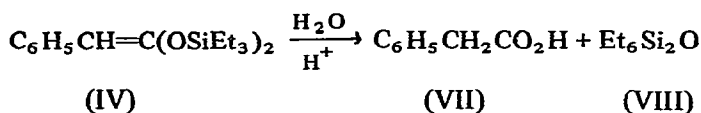


Fig.1. Spectre IR.

Notons encore que l'hydrolyse en milieu acide de (IV) est en accord avec la structure que nous proposons:



Nous poursuivons actuellement ces recherches afin d'étendre ce type de réaction à d'autres esters et hydrogénosilanes et en particulier à des esters substitués de l'acide phénylacétique, afin de repérer l'influence de divers facteurs sur la formation des acétals bis(trialkylsilylés) de cétène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 É. Frainnet, R. Calas, J. Dunogués et W. Bolchert, *Brevet Français no. 960 071*, 13 janvier 1964.
 - 2 T.A. Roudakova, O.V. Doudoukina, Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2026.
 - 3 K. Ruhlmann, H. Seefluth, Th. Kiriakidis, G. Michael, H. Jancke et H. Kriegsmann, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 327.
 - 4 Yu Neng Kuo, F. Chen, C. Ainsworth et J.J. Bloomfield, *Chem. Commun.*, (1971) 136.
 - 5 É. Frainnet et M. Paul, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 265 (1967) 1185.
- J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C64-C66