

UNE VOIE D'ACCES RAPIDE ET PRATIQUE AU TETRAKIS(TRIMETHYLSILYL)-ALLENE  
 ET AU BIS(TRIMETHYLSILYL)-1,3 PROPYNE

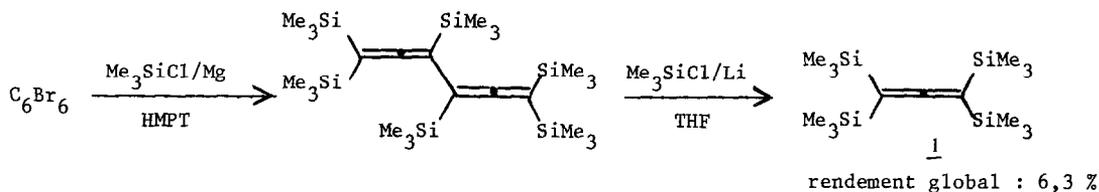
Bernard BENNETAU, Denis YOUHOVOULOU N'GABE et Jacques DUNOGUES

Laboratoire de Chimie organique du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (UA 35),  
 Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 TALENCE Cédex (FRANCE).

Complete silylation of hexachlorobenzene using the  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  reagent at  $0^\circ\text{C}$  quantitatively affords tetrakis(trimethylsilyl)allene. This last upon a double protodesilylation with  $\text{F}_3\text{CCOOH}$  at  $0^\circ\text{C}$ , leads to the quantitative formation of 1,3-bis(trimethylsilyl)propyne via the 1,3,3-tris(trimethylsilyl)propyne.

Les allénysilanes, synthons potentiels importants en chimie organique, sont des composés dont l'accès est relativement difficile. Ainsi le tétrakis(triméthylsilyl)-allène 1, intéressant pour lui-même ou pour les intermédiaires siliciés qu'il est susceptible de donner par protonodésilylations successives, était relativement difficile à préparer : il était obtenu par métallation, suivie de silylation, du propyne<sup>1</sup> ou de l'allène<sup>2</sup> au moyen de BuLi, mais l'opération était relativement délicate et surtout conduisait à un mélange de produits.

C'est la raison pour laquelle 1 avait été aussi préparé à partir de  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{SiCl}_3)_2$ <sup>3</sup>, mais ce dérivé n'est malheureusement pas aisément accessible. La voie la plus pratique de préparation de 1 consistait en la persilylation de différents halogénobenzènes proposée par Gilman *et al.*<sup>4-6</sup>. Ex. :

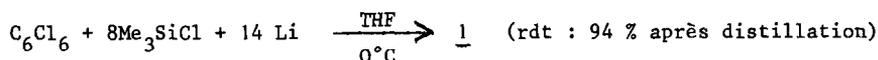


Au cours d'une conférence, Gilman<sup>7</sup> avait indiqué que l'on pouvait parvenir à un rendement de l'ordre de 30 % avec un hexahalogénobenzène, mais sans aucune précision sur le mode opératoire.

Les résultats que nous rapportons ici constituent une voie d'accès simple, pratique et quantitative au tétrakis(triméthylsilyl)-allène à partir de l'hexachlorobenzène, de lithium, de THF et de triméthylchlorosilane qui sont des produits courants. La conversion de ce produit, également quantitative, par une double protonodésilylation, en bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne, (dont on connaît déjà de nombreuses applications en synthèse organique et qui est un précurseur du triméthylsilyllallène<sup>11</sup>), est aussi rapportée.

#### Synthèse du tétrakis(triméthylsilyl)allène 1

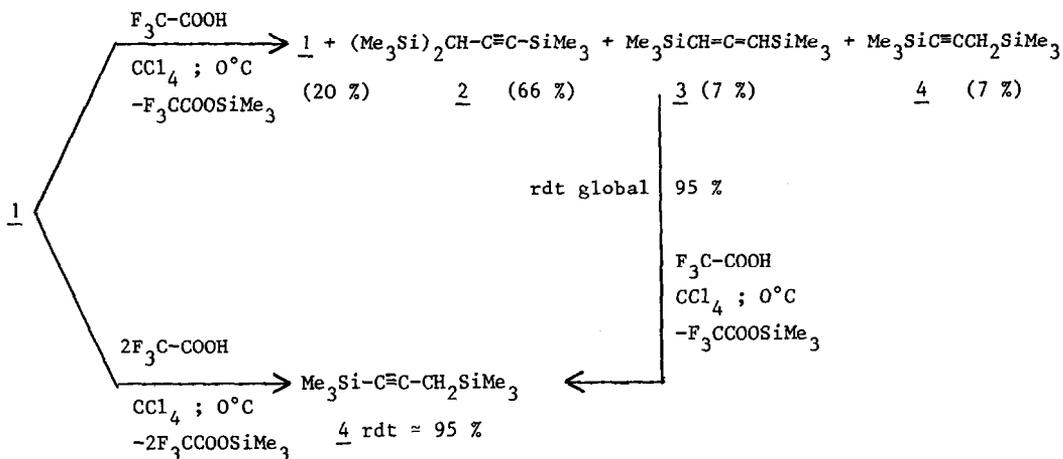
La silylation de l'hexachlorobenzène, à 0°C, selon un protocole opératoire de silylation déjà décrit<sup>12</sup> pour d'autres substrats et en utilisant les proportions de produits suivants : C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, 18 g, 63 mmol ; Li finement granulé : 6,2 g, 880 mmol ; Me<sub>3</sub>SiCl : 68,3 g, 630 mmol ; THF : 300 ml, conduit au dérivé 1 selon le schéma réactionnel :



Le fait d'opérer à 0°C est très important pour assurer un rendement quantitatif comme cela avait été remarqué, au Laboratoire, lors de la silylation de dérivés aromatiques<sup>12</sup>.

#### Protonodésilylation de 1

Deux types d'expériences ont été réalisées en utilisant l'acide trifluoroacétique pour la protonolyse. Les résultats sont rassemblés dans le schéma ci-après :



Ces résultats appellent les commentaires suivants :

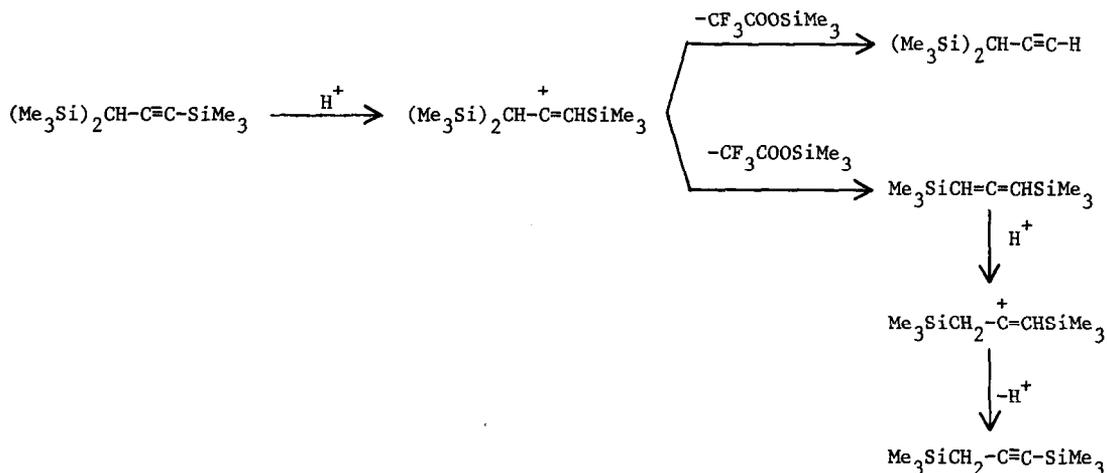
a). Dans les deux cas, la protonolyse est conduite comme suit : environ 20 mmol (ou 40 mmol pour la double protonolyse) de F<sub>3</sub>C-COOH en solution dans 10 (20) ml de CCl<sub>4</sub>, sont ajoutées à 0°C, avec agitation, à 20 mmol de 1 dans 20 ml de CCl<sub>4</sub> à 0°C. On agite encore 10 mn à 0°C après la fin de l'addition ; le milieu réactionnel est neutralisé par

$\text{NaHCO}_3$ , séché, le dosage des produits est effectué par chromatographie en phase gazeuse (colonnes Carbowax 20 M sur chromosorb PAW) et les produits, 2 dans le premier cas et 4 pour la double protonolyse, sont séparés par distillation. L'identification des produits a été effectuée par comparaison à des échantillons authentiques.

b). La synthèse du bis(triméthylsilyl)-propyne 4 en deux étapes simples et quantitatives à partir de l'hexachlorobenzène, produit bon marché, est compétitive. En effet, les autres voies d'accès à 4 à partir du propyne<sup>1</sup>, de l'allène<sup>2</sup>, de l'alcool propargylique<sup>13</sup>, de l'éther-oxyde de méthyle et de propargyle<sup>14</sup> sont, soit de mise en oeuvre délicate, soit conduisent à 4 mais après des séparations parfois délicates car la synthèse n'est pas univoque. Enfin, la préparation de 4 à partir du propargyltriméthylsilane se heurte à la difficulté d'obtention de ce dernier à l'état pur<sup>10</sup>.

c). La synthèse de 2, dérivé trisilicié, par cette voie est également intéressante puisque ce composé, seul produit trisilicié formé, est relativement facile à purifier.

d). Si l'obtention de 2 à partir de 1 est parfaitement compatible avec un processus classique de protonodésilylation, la formation de 4 à partir de 2 suppose une étape d'isomérisation selon le schéma suivant :



Cette proposition s'appuie sur des observations concernant l'isomérisation d'alkylallènes en acétyléniques correspondants<sup>15</sup>.

Les composés 1, 2 et 4 ont été identifiés par comparaison de leurs données physicochimiques (IR, RMN <sup>1</sup>H, spectrométrie de masse) à celle d'échantillons authentiques. Le composé 3, non isolé, n'a pas été identifié avec une absolue certitude. Toutefois, la formule proposée est en accord avec les données IR et RMN données pour ce composé dans la littérature<sup>2</sup>.

Bibliographie

- 1 - R. West, P. A. Carney et I.C. Minéo, J.Amer.Chem.Soc., 1965, 87, 3788.
- 2 - J. Jaffe, J. Organometal.Chem., 1970, 23, 53.
- 3 - T. Brennan et H. Gilman, Ibid., 1968, 11, 185.
- 4 - K. Shiina et H. Gilman, J. Amer.Chem.Soc., 1966, 88, 5367.
- 5 - F.W.G. Fearon et H. Gilman, J.Organometal.Chem., 1968, 13, 73.
- 6 - D.H. Ballard, T. Brennan et H. Gilman, Ibid., 1978, 145, C 34.
- 7 - D.H. Ballard, T. Brennan, F.W.G. Fearon, I. Haiduc, K. Shiina et H. Gilman, Pure Appl.Chem., 1969, 19, 449.
- 8 - P. Bourgeois et G. Mèrault, C.R.Acad.Sci., 1971, 272C, 714.
- 9 - J-P. Pillot, B. Bennetau, J. Dunoguès et R. Calas, Tetrahedron Lett., 1981, 22, 3401.
- 10- J. Pornet, D. Mesnard et L. Miginiac, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 4083.
- 11- P. Bourgeois et G. Mèrault, J. Organometal.Chem., 1972, 39, C 44.
- 12- M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, Ibid., 1976, 112, 49.
- 13- P. Bourgeois et G. Mèrault, C.R.Acad.Sci., 1971, 273 C, 714.
- 14- M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, J. Organometal.Chem., 1978, 145, C 34.
- 15- R.H. Summerville et P. Von Rague Schleyer, J. Amer.Chem.Soc., 1974, 95, 1110.

(Received in France 11 June 1985)

---