

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 145–156
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

N-TRIALKYLSILYLDIPHENYLCETENIMINES: ACTION SUR DES DERIVES CARBONYLES

P. CAZEAU, J.-P. LLONCH, F. SIMONIN-DABESCAT et E. FRAINNET*

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No. 35, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 24 juillet 1975)

Summary

While treating *N*-trimethylsilyldiphenylketenimine with carbonyl derivatives, addition or enolisation reactions can occur which involve the reactivity of the N—Si bond of the ketenimine. With aldehydes the reaction is exothermic. Addition reactions are observed with aromatic or α -ethylenic aldehydes; the latter can give regiospecific additions (“1-4” addition with crotonaldehyde) or only regioselective ones (mainly “1-4” addition with cinnamaldehyde), but in both cases the addition is stereospecific. With ketones the reactions are catalysed by HgI_2 ; acetophenone gives only the addition reaction, whereas in the case of acetone, phenylacetone or cyclohexanone a competition occurs between addition and enolisation, but with pinacolone only the enoxysilane is formed.

Résumé

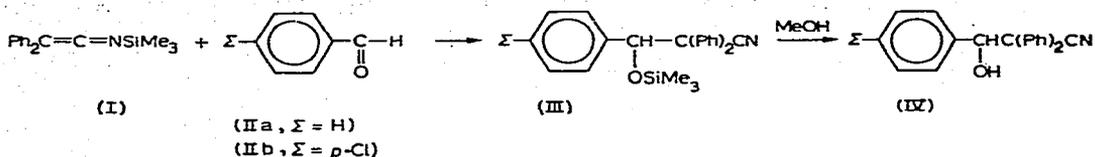
Par action de la *N*-triméthylsilyldiphénylcétènimine sur les dérivés carbonyles des réactions d'addition ou d'énolisation peuvent intervenir qui mettent en jeu la réactivité de la liaison N—Si de la cétènimine. Avec les aldéhydes la réaction est exothermique. On observe des réactions d'addition avec les aldéhydes aromatiques ou α -éthyléniques; avec ces derniers l'addition peut être régiospécifique (addition “1-4” avec le crotonaldéhyde) ou seulement régiosélective (surtout addition “1-4” avec le cinnamaldéhyde); mais dans les deux cas, l'addition “1-4” s'est révélée stéréospécifique. Avec les cétones les réactions ont été catalysées par HgI_2 ; avec l'acétophénone seule l'addition a été observée tandis qu'avec l'acétone, la phénylacétone ou la cyclohexanone intervient une compétition entre addition et énolisation; par contre avec la pinacolone seul se forme l'énoxysilane.

Introduction

La qualité d'agent silylant des *N*-trialkylsilyldiphénylcéténimines [1] a été signalée, en particulier dans le cas des amines et des hydroxylamines [1,2]. Nous envisageons ici la réactivité de la *N*-triméthylsilyldiphénylcéténimine (I) vis-à-vis de dérivés carbonylés. Nous verrons successivement les cas d'aldéhydes aromatiques, d'aldéhydes α -éthyléniques et de cétones énolisables.

Aldéhydes aromatiques

La céténimine silicée I réagit de façon exothermique avec les aldéhydes benzoïques (II) en donnant quantitativement les produits d'addition III dont la méthanolyse conduit aux nitriles-alcools correspondants IV.

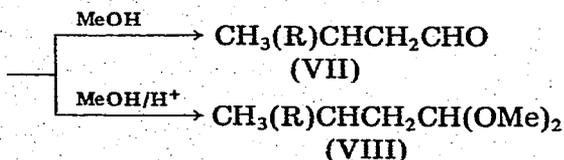
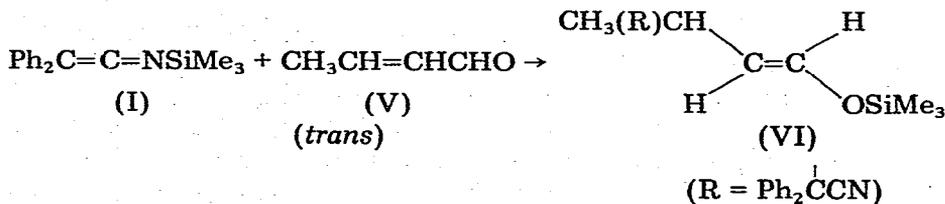


Aldéhydes α -éthyléniques

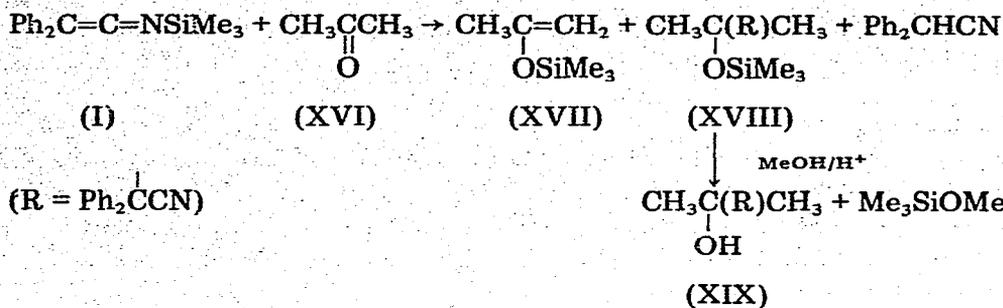
Les aldéhydes α -éthyléniques réagissent aussi de façon exothermique, la céténimine I pouvant donner soit une addition de type "1-2" (sur le groupe carbonyle) soit une addition de type "1-4" sur le système conjugué. Suivant l'aldéhyde α éthylénique considéré la réaction est soit régiospécifique (seulement addition "1-4") soit simplement régiosélective (surtout addition "1-4"); dans tous les cas l'addition "1-4" s'est révélée stéréospécifique.

Crotonaldéhyde

Nous observons une addition régiospécifique du type "1-4" sur l'aldéhyde α -éthylénique V ce qui conduit à l'énoxysilane-nitrile VI. De plus cette addition est stéréospécifique, l'adduit VI ayant la structure *trans* (E), comme le prouve la RMN du proton.



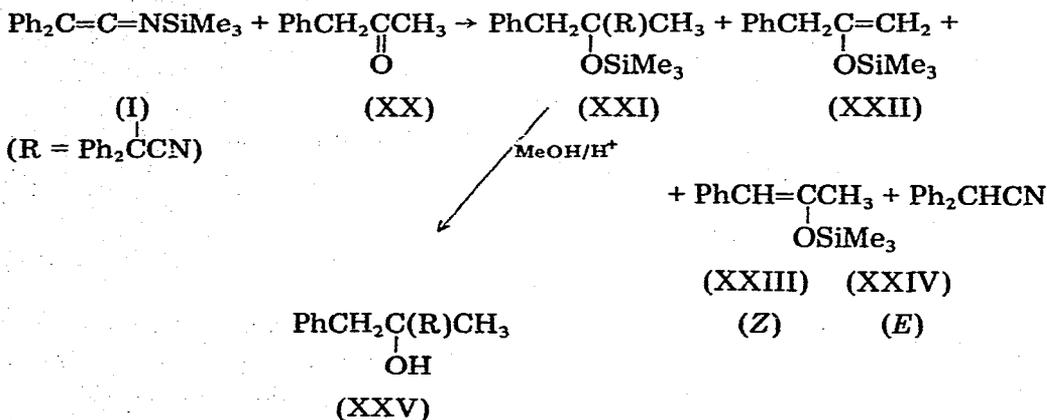
L'énoxysilane VI traité par MeOH absolu conduit à l'aldéhyde-nitrile VII.



L'alcoxysilane XVIII traité par le méthanol absolu, en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, conduit à l'alcool-nitrile XIX.

Phénylacétone

Dans des conditions expérimentales identiques à celles des deux cas précédents il se forme essentiellement l'alcoxysilane-nitrile XXI accompagné de faibles quantités des divers énoxysilanes possibles XXII, XXIII, XXIV.

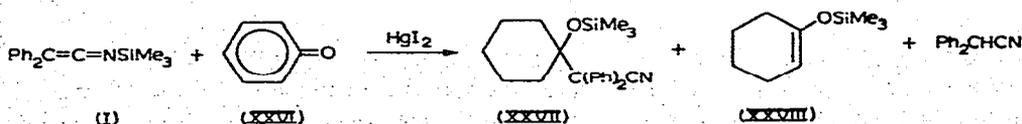


L'alcoxysilane XXI traité par MeOH, en milieu acide, donne l'alcool-nitrile XXV.

Cyclohexanone

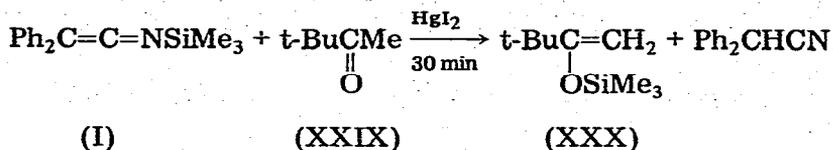
En présence de faibles quantités de HgI_2 la cyclohexanone XXVI réagit avec la diphenylcéténimine I pour conduire à un mélange d'alcoxysilane XXVII et d'énoxysilane XXVIII où prédomine largement ce dernier.

La composition de ce mélange a été déterminée par RMN: XXVII/XXVIII 11/89.



Pinacolone

En présence d'iodure mercurique nous observons cette fois la formation exclusive de l'éther d'énol silié XXX, la réaction d'addition sur le groupe carbonyle se trouvant sans doute empêchée par des facteurs stériques.



Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les pourcentages relatifs des différents types de réactions qui interviennent lors de l'action de la *N*-triméthylsilyldiphénylcéténimine sur les dérivés carbonyles envisagés.

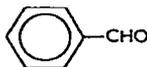
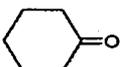
Conclusion

De l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous retiendrons tout d'abord la grande facilité des réactions d'addition avec les aldéhydes; avec les cétones par contre on a catalysé les réactions par HgI_2 et suivant le cas on a pu observer soit seulement des réactions d'addition ou d'énolisation, soit une compétition de ces deux types d'évolution.

Par ailleurs avec les aldéhydes α -éthyléniques la réaction semble être sous contrôle frontalier montrant par là le caractère de mollesse de la céténimine siliée. Dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, la conjugaison avec le groupe phé-

TABLEAU 1

ACTION DE LA *N*-TRIMETHYLSIYLCETENIMINE SUR DIVERS COMPOSES CARBONYLES.
POURCENTAGE DES DIVERS TYPES DE REACTIONS.

Aldéhydes	Addition "1-2"	Addition "1-4"
	100	—
	100	—
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	—	100
$\text{PhCH}=\text{CHCHO}$	37	63
Cétones	Addition "1-2"	Enolisation
PhCOCH_3	100	—
CH_3COCH_3	90	10
$\text{PhCH}_2\text{COCH}_3$	75	25
	11	89
t-BuCOMe	0	100

nyle devrait faciliter le contrôle frontalier [3]; la présence du dérivé d'addition de type "1-2" semble donc être le reflet de l'importance relative des effets stérique vis à vis des facteurs orbitaux. Ce résultat est à rapprocher de celui observé avec la pinacolone où le facteur stérique est tel que seul le produit d'énolisation est obtenu. Signalons, enfin, qu'un essai effectué avec la diisopropylcétone, cétone particulièrement encombrée, n'a conduit à aucun produit de transformation.

Par extension de ce qui précède, nous développons une étude de la réactivité de *N*-silylcéténimines vis-à-vis de divers composés.

Partie expérimentale

Aldéhydes aromatiques

Benzaldéhyde. Dans un ballon de 50 ml, sous atmosphère d'argon, nous introduisons 0.05 mol (5.3 g) de benzaldéhyde (IIa), fraîchement distillé, et 0.05 mol (13.2 g) de I. Le mélange s'échauffe et se décolore. Le précipité formé est cristallisé dans de l'éther de pétrole léger; F. 140°C; rdt. 89%.

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{Ph})\text{OSiMe}_3$ (IIIa). Analyse: trouvé: C, 76.97; H, 6.64; O, —; N, 3.66; Si, 7.52. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ONSi}$ calc.: C, 77.62; H, 6.73; O, 4.3; N, 3.77; Si, 7.54%. IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2248; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1100 cm^{-1} . RMN (solution dans CCl_4 , TMS comme référence interne): $\delta(\text{CHOSiMe}_3)$ 5.36 (1H, s*); $\delta(\text{Me}_3\text{SiO})$ -0.09 (9H, s), $\delta(\text{H aromatiques})$ entre 7 et 7.7 ppm (15 H, mf).

La masse molaire, *M* 371, a été déterminée par spectrographie de masse.

Méthanolyse de IIIa. 0.013 mol (6.8 g) de IIIa et 0.6 mol (20 g) de méthanol absolu sont chauffées à reflux pendant 18 h, en présence d'une trace d'acide chlorhydrique. On chasse sous vide Me_3SiOMe formé et l'excès de MeOH. Le solide blanc obtenu est cristallisé dans CCl_4 ; F. 167°C; rdt. 95%.

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ (IVa). Analyse: trouvé: C, 84.16; H, 5.61; N, 4.79; O, 5.39. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$ calc.: C, 84.28; H, 5.68; N, 4.68; O, 5.35%. IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2240; $\nu(\text{OH})$ 3340 cm^{-1} . RMN (solution dans CDCl_3 , TMS comme référence interne): $\delta(\text{CH}-\text{O})$ 5.5 (1H, d, *J* 3.3 Hz); $\delta(\text{C}-\text{OH})$ 2.62 ppm (1H, d, *J* 3.3 Hz).

Par addition d'eau lourde on note, d'une part, la disparition du signal centré à δ 2.62 ppm et, d'autre part, le remplacement du doublet par un singulet centré à 5.5 ppm.

***para*-Chlorobenzaldéhyde (IIb).** Dans des conditions expérimentales identiques à celles décrites pour le benzaldéhyde, nous avons mis à réagir 0.025 mol (3.5 g) de *p*-chlorobenzaldéhyde et 0.025 mol (6.6 g) de I. Le mélange se décolore en même temps qu'une élévation de température se manifeste. Le dérivé d'addition IIIb précipite. On le cristallise dans de l'éther; F. 147°C; rdt. 97%.

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{OSiMe}_3$ (IIIb). Analyse: trouvé: C, 71.06; H, 5.96; Cl, 9.27; N, 3.62; O, —; Si, 7.04. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClNOSi}$ calc.: C, 71.02; H, 5.92; Cl, 8.75; N, 3.45; O, 3.95; Si, 6.90%. IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2248; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1100 cm^{-1} . RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS):

* s = singulet, d = doublet, dd = doublet dédoublé, t = triplet, m = multiplet, mf = massif.

$\delta(\underline{\text{CH}}-\text{OSi})$ 5.36 (1H, s); $\delta(\text{OSiMe}_3)$ -0.09 ppm (9H, s); $\delta(\text{H aromatiques})$ entre 7 et 7.7 ppm (15H, mf).

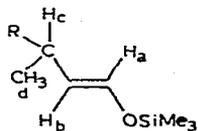
Méthanolyse de IIIb. Dans des conditions identiques à celles utilisées pour IIIa on obtient le nitrile-alcool $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{OH}$ (IVb), F. 180°C; rdt. 95%. IR (film, suspension dans nujol): $\nu(\text{OH})$ 3500; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2236 cm^{-1} . RMN (solution dans CD_3COCD_3 , référence interne TMS): on note en particulier $\delta(\underline{\text{CH}}-\text{O})$ 5.57 (1H, d, J 3.8 Hz); $\delta(\text{C}-\underline{\text{OH}})$ 5.26 ppm (1H, d, J 3.8 Hz).

Par addition de D_2O le signal à δ 5.77 ppm se transforme en singulet et celui à δ 5.26 ppm disparaît.

Aldéhydes α -éthyléniques

Crotonaldéhyde. Dans un ballon de 25 ml, rempli d'argon, nous ajoutons successivement 0.027 mol (1.9 g) de crotonaldéhyde, fraîchement distillé sous pression réduite, et 0.026 mol (6.8 g) de I. La réaction est très exothermique; le milieu réactionnel devient très visqueux. Pour isoler l'énoxysilane-nitrile nous avons soumis le produit brut de la réaction à une distillation moléculaire, sous un vide de 10^{-4} Torr, ce qui permet d'éliminer les traces de diphenylacétonitrile. Rendement en VI: 90%. La masse molaire, $M = 335$, a été mesurée par spectrométrie de masse. Le composé VI perd facilement un groupe méthyle pour donner le pic de masse m/e 320 ($M - 15$).

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{OSiMe}_3$ (VI). Analyse: trouvé: C, 76.68; H, 7.33; N, 4.55; O, —; Si, 7.10. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NOSi}$ calc.: C, 75.22; H, 7.46; N, 4.18; O, 4.77; Si, 8.35%. IR (film, liquide pur): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1650; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2220; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1160 cm^{-1} . RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS): VI a un spectre qui peut être analysé au premier ordre, permettant ainsi l'attribution des signaux aux protons respectifs.



(VI), $\text{R} = \text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})$

$\delta(\text{H}_a)$ 6.1 (1H, d, $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 12 Hz); $\delta(\text{H}_b)$ 4.9 (1H, dd); $\delta(\text{H}_c)$ 3.1 (1H, m, $J(\text{H}_b\text{H}_c)$ 9 Hz); $\delta(\text{H}_d)$ 1.2 ppm (3H, d, $J(\text{H}_c\text{H}_d)$ 7 Hz).

La valeur de la constante de couplage $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 12 Hz permet d'attribuer une structure *trans* (*E*) à l'énoxysilane VI, d'après des études effectuées sur des composés analogues [4].

Méthanolyse de VI. (a) 2.1 g d'éther d'énol silicié VI et 18 g de méthanol absolu sont portés à reflux pendant 15 h. Après avoir chassé l'excès de MeOH et Me_3SiOMe formé nous récupérons un liquide visqueux, rdt. 90%.

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ (VII). Analyse: trouvé: C, 82.4; H, 6.37; N, 5.5; O, 6.0. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$ calc.: C, 82.13; H, 6.46; N, 5.32; O, 6.08%. IR (film, liquide pur): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1710; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2220 cm^{-1} . RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\text{C}(\underline{\text{H}})=\text{O})$ 9.6 (1H, t, mal résolu); $\delta(\underline{\text{CH}}\text{CH}_3)$ 3.4 (1H, m); $\delta(\underline{\text{CH}}_2\text{CO})$ 2.5 (2H, m); $\delta(\underline{\text{CH}}_3\text{CH})$ 1 ppm (3H, d, J 7 Hz).

(b) Dans les mêmes conditions, mais avec une trace d'acide chlorhydrique,

on a mis au reflux, pendant 15 h, 3.2 g de VI et 15 g de MeOH absolu. Après évaporation de l'excès de MeOH et Me_3SiOMe , on récupère un liquide très visqueux VIII, rdt, 90%.

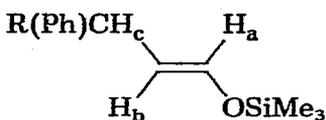
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CN})\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OMe})_2$ (VIII). IR (film, liquide pur): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2220; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1130 cm^{-1} . RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS). La présence dans le même molécule d'un carbone asymétrique (*) et d'un carbone pseudo-asymétrique (v) rend le système de spins complexe du type *ABXY*, les protons X et Y n'étant pas couplés entre eux. Nous avons noté toutefois les différents signaux: $\delta(\text{OCH}_3)_2$ 3.2 (6H, s); $\delta(\text{CH}_2)$ 1.8 (2H, m) (partie AB);

$\delta(\text{Me}-\text{CH})$ 3 (1H, m) (partie Y); $\delta(\text{CH}-\text{O})$ 4.4 (1H, m, quatre raies) (partie X);

$\delta(\text{CH}_3\text{C})$ 1.1 (3H, d, J 6 Hz); $\delta(\text{H}$ aromatiques) entre 7.1 et 7.8 ppm (10H, mf).

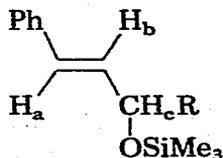
Cinnamaldéhyde. Dans un ballon de 25 ml, sous atmosphère d'argon, on introduit 0.025 mol (3.3 g) de cinnamaldéhyde, fraîchement distillé, et 0.025 mol (6.6 g) de I. La réaction est plus lente qu'avec le crotonaldéhyde; après 18 h de réaction il reste un peu de I (facilement repérable grâce à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{N})$ 2040 cm^{-1} très intense). Le mélange réactionnel étant très visqueux, on ajoute 15 g de CCl_4 et on maintient l'agitation pendant 9 h, temps au bout duquel la bande $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{N})$ a disparu complètement. On soumet alors le mélange réactionnel à la distillation moléculaire. Le distillat extrêmement visqueux a pour masse molaire $M = 397$ déterminée par spectrométrie de masse qui met en évidence un pic plus important correspondant à m/e 382 ($M - 15$). Rdt. X + XI 90%.

Mélange X + XI. Analyse: trouvé: C, 78.63; H, 6.65; N, 3.78; O, —; Si, 6.90. $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ calc.: C, 78.58; H, 6.80; N, 3.52; O, 4.03; Si, 7.05%. IR (film, liquide): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2235; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1162 cm^{-1} . RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): Cette technique permet de déterminer la nature et la structure des produits formés et de les doser dans le mélange obtenu.



(X, R = Ph_2CCN)

$\delta(\text{H}_a)$ 6.16 (1H, d, J_{ab} 12 Hz); $\delta(\text{H}_b)$ entre 5.38 et 5.75 (1H, quatre raies); $\delta(\text{H}_c)$ 4.49 (1H, d, J_{bc} 9 Hz); $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.03 ppm (9H, s).



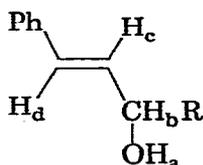
(XI, R = Ph_2CCN)

$\delta(\text{H}_a)$ 6.70 (1H, d, J_{ab} 15 Hz); $\delta(\text{H}_b)$ entre 6.1 et 6.46 (1H, dd); $\delta(\text{H}_c)$ 5.21 (1H, d, J_{bc} 6 Hz); $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ -0.02 ppm (9H, s).

Le rapport des intégrations des signaux relatifs aux protons $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ pour chacune des molécules permet de connaître la composition du mélange XI/X 37/63.

Méthanolyse de X et XI. Nous avons chauffé pendant 15 h, à reflux du méthanol, 4.2 g du mélange de X et XI et 6.1 g de MeOH absolu. Après avoir chassé sous vide l'excès de MeOH ainsi que Me_3SiOMe formé, nous obtenons un liquide visqueux constitué par XII et XIII qui peuvent être séparés par cristallisation dans CCl_4 , XIII étant peu soluble.

XIII: F. 160°C , rdt. 40%. Analyse: trouvé: C, 83.25; H, 5.92; N, 4.65; O, 4.87. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}$ calc.: C, 84.92; H, 5.84; N, 4.30; O, 4.92%. IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{OH})$ 3484; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2230 cm^{-1} .



(XIII, R = Ph_2CCN)

RMN (solution dans C_6D_6 , référence interne TMS): $\delta(\text{H}_a)$ 1.68 (1H, d, J_{ab} 5 Hz); $\delta(\text{H}_b)$ 4.67 (1H, t, $J_{ab}J_{bc}$ 5 Hz); $\delta(\text{H}_c)$ et $\delta(\text{H}_d)$ sont situés entre 5.7 et 6.5 ppm (2H, 6 raies, J_{cd} 16 Hz). Les protons H_d et H_c constituent un système AB; la partie du système résonnant à champ fort, couplée à nouveau avec H_b avec J 5 Hz, est attribuable à H_c . Par addition de D_2O le signal à δ 1.68 ppm disparaît alors que celui qui est attribué à H_b devient un doublet.

$\text{Ph(R)CHCH}_2\text{CH(OMe)}_2$ (XII, R = Ph_2CCN). Du filtrat on isole l'acétal diméthylique XII par évaporation de CCl_4 ; F. $138\text{--}140^\circ\text{C}$; rdt. 60%. IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2240; $\nu(\text{C—O})$ 1040–1110 cm^{-1} (intense). RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS): On note en particulier δ 3.15 (3H, s, >C(OMe)OMe); δ 3.20 (3H, s, >C(OMe)OMe); δ (H aromatiques) entre 7 et 8 ppm (15H, m).

La présence dans la molécule d'un carbone asymétrique * et d'un carbone pseudo asymétrique (v) entraîne que les protons du motif $\text{>CHCH}_2\text{CH(O—)}_2$ constituent un système complexe du type ABXY, X et Y n'étant pas couplés entre eux. On trouve pour: δ compris entre 2.2 et 2.5 (2H, m, CH_2); δ compris entre 3.7 et 4.1 ppm (2H, m, CH et CH). Les parties X et Y sont constituées d'un quadruplet (X) et d'un triplet (Y).

Cétones

Acétophénone. Dans un ballon de 50 ml on introduit successivement, sous atmosphère d'argon, 0.02 mol (2.4 g) d'acétophénone, 0.02 mol (5.3 g) de I en présence de traces de HgI_2 . La réaction, légèrement exothermique, est terminée au bout de 30 min. Un solide précipite que l'on cristallise dans le cyclohexane. Ses caractéristiques permettent de l'identifier à l'adduit. $\text{Ph(Me)C(OSiMe}_3\text{)C(CN)Ph}_2$ (XV), F. 104°C ; rdt. 95%. Analyse: trouvé: C, 77.82; H, 7.16; N, 3.61; O, —; Si, 7.01. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ calc.: C, 77.92; H, 7.01; N, 3.64; O, 4.16; Si, 7.28%. IR (film, suspension dans nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2230; $\nu(\text{C—O})$ 1140 cm^{-1} . RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0 (9H, s); $\delta(\text{Me—C})$ 1.97 (3H,

s); δ (H aromatiques) entre 7 et 8 ppm (15H, mf).

Acétone. Dans un ballon de 50 ml, sous atmosphère d'argon on introduit 0.02 mol (1.16 g) d'acétone et 0.02 mol (5.30 g) de I. Par addition d'une trace de HgI_2 une vive réaction se développe accompagnée d'un important dégagement de chaleur. On laisse revenir à température ambiante et on vérifie par IR la disparition complète de I en observant $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{N})$.

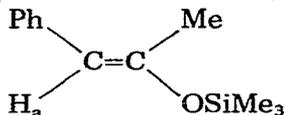
Par RMN du proton, on décèle la présence dans le milieu d'une petite quantité (10%) de l'éther d'énol silicié XVII ($\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_2=)$ 4 ppm) [5].

On chasse alors sous vide la fraction légère et distille un liquide jaune $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OSiMe}_3\text{R})$ (XVIII, R = Ph_2CCN), Eb. 155°C ; n_D^{20} 1.5453; rdt. 90%. IR (film, liquide pur): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2235; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1050 cm^{-1} . RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0 (9H, s); $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ 1.5 (6H, s); δ (H aromatiques) entre 7.1 et 7.8 ppm (10H, mf).

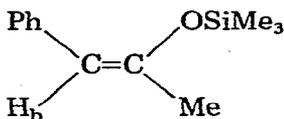
Méthanolyse de XVIII. Nous avons chauffé pendant 15 h, à reflux du méthanol, 1.69 g de XVIII et 10 g de MeOH absolu en présence d'une trace d'acide chlorhydrique. Après avoir chassé sous vide l'excès de MeOH et Me_3SiOMe formé, nous obtenons un solide que l'on cristallise dans de l'éther. $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{R})\text{CH}_3$ (XIX, R = $\text{Ph}_2\text{CC}\equiv\text{N}$), F. 166°C ; rdt. 90%. IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{OH})$ 3450; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2240; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1130 cm^{-1} . RMN (solvant CDCl_3 , référence interne TMS): $\delta(\text{OH})$ 1.8 (1H, s disparaît par échange avec D_2O); $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ 1.5 (6H, s); δ (H aromatiques) 7.2-8 ppm (10H, mf).

Phénylacétone. Dans un ballon de 25 ml, sous atmosphère d'argon, on introduit 0.01 mol (1.34 g) de phénylacétone XX et 0.01 mol (2.65 g) de I ainsi qu'une petite quantité de HgI_2 . La réaction, toujours exothermique, est quasiment terminée au bout de 10 min, les bandes des vibrateurs ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$) et ($\text{C}=\text{O}$) devenant rapidement très peu intenses. Le milieu réactionnel devient visqueux et un solide commence à cristalliser au sein du liquide. Le spectre RMN du mélange réactionnel permet de mettre en évidence de faibles quantités des divers énoxysilanes possibles. On note en particulier dans CCl_4 comme sol-

vant (référence interne TMS): $\delta(\text{H}_a) = 5.71$ (s,



$\delta(\text{H}_b) 5.41$ (s,



(XXIII) [6]); $\delta(\text{H}_2\text{C}=\text{C}) 4$ ppm (s,

$\text{PhCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (XXII) [7]).



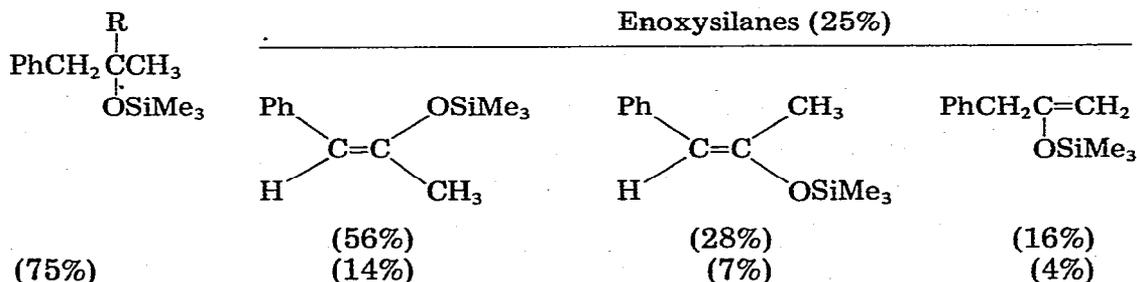
L'adduit XXI est obtenu après essorage du mélange réactionnel suivi d'une cristallisation dans MeOH absolu. $\text{PhCH}_2(\text{R})\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_3$ (XXI, R = Ph_2CCN), F. $116-118^\circ\text{C}$; rdt. 75%.

RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\text{SiMe}_3) -0.5$ (9H, s); $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ 1.50 ppm (3H, s, élargi); δ (H aromatiques) entre 7 et 7.5 ppm (15 H, mf). Les protons du groupe CH_2 constituent un système du type AB du fait de la présence d'un carbone asymétrique. On détermine les déplacements chimiques par le calcul. $\delta(\text{H}_a) 3.58$ ($J_{ab} = 13.3$ Hz); $\delta(\text{H}_b) 2.72$ ppm. Notons que les largeurs des

raies de H_a et H_b ne sont pas les mêmes; les raies à champ faible étant plus larges que celles à champ fort.

IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(C\equiv N)$ 2230; $\nu(C=C$ aromatique) 1590; $\nu(C-O)$ 1110 cm^{-1} .

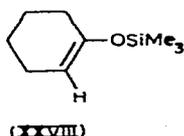
A partir du mélange réactionnel (liquide encore visqueux) on détermine par RMN le pourcentage des divers produits formés:



Méthanolyse de XXI. La méthanolyse en absence de toutes traces d'acidité ne se fait pas après 15 h au reflux du méthanol. Pour cette raison nous avons effectué la méthanolyse en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, au reflux du méthanol pendant 15 h, en prenant 1.5 g de XXI et 17 g de MeOH absolu. Après avoir chassé le méthanol en excès et Me_3SiOMe formé, il reste un liquide très visqueux dont l'analyse physicochimique montre que nous avons affaire à un mélange constitué, essentiellement, par l'alcool-nitrile XXV (83%) et par deux composés en proportions molaires égales (dosage par RMN) identifiés (par IR et RMN) à Ph_2CHCN et $PhCH_2COCH_3$ provenant vraisemblablement de la décomposition en milieu acide de $PhCH_2C(R)(OH)CH_3$ (XXV, $R = Ph_2\dot{C}CN$). IR (film, liquide): $\nu(OH)$ 3440; $\nu(C\equiv N)$ 2240; $\nu(C-O)$ 1100 cm^{-1} . RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\underline{CH}_3)$ 1.21 (3H, s); $\delta(OH)$ 1.72 (1H, s); $\delta(H$ aromatiques) entre 7.2 et 8.3 ppm (15H, mf).

Les protons du groupe CH_2 , subissant l'influence d'un carbone asymétrique voisin, se présentent sous la forme d'un système AB dont les déplacements chimiques ont été calculés. δ_A 3.22 (J_{AB} 14 Hz); δ_B 2.97 ppm. D'autre part, dans le spectre infrarouge du produit méthanolysé, on note la vibration $\nu(C=O)$ 1690 cm^{-1} et dans le spectre RMN: $\delta(\underline{CH}_2)$ 3.54 (s, $PhCH_2COCH_3$); $\delta(\underline{CH}_3)$ 2.0 (s, $PhCH_2COCH_3$); $\delta(\underline{CHCN})$ 5 ppm (s, Ph_2CHCN).

Cyclohexanone. 0.01 mol (0.98 g) de cyclohexanone, 0.01 mol (2.65 g) de I et une trace de HgI_2 sont introduites, sous argon, dans un ballon de 25 ml. La réaction suivie en IR dure 30 min. Il précipite un mélange de l'alcoxysilane-nitrile XXVII et de Ph_2CHCN . Par essorage on sépare l'énoxysilane liquide XXVIII [6] qui est le produit majoritaire. Le dosage a été effectué par RMN en



comparant les intensité des signaux des produits solides, d'une part Ph_2CHCN (intensité du \underline{CH}) et d'autre part XXVII (massif cyclohexanique). XXVIII, Eb.

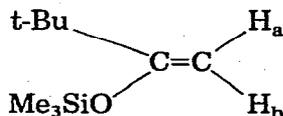
63°C/25 Torr; n_D^{20} 1.4460, rdt. 80%. IR (film, liquide pur): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1670; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1185 cm^{-1} . RMN (CCl_4 comme solvant, référence interne TMS): $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}=\text{C}\text{OSi})$ 4.73 (m). L'alcoxysilane XXVII n'a pas été séparé de Ph_2CHCN



(XXVII)

mais dosé, facilement, en RMN car Ph_2CHCN donne, en particulier, un singulet à δ 5 ppm correspondant à >CHCN . IR (film, suspension dans le nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2238 (Ph_2CHCN); $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2225 \text{ cm}^{-1}$ (XXVII) RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\text{SiMe}_3)$ -0.02 (9H, s); $\delta(\text{H}$ du cycle) entre 1 et 2.2 ppm (10 H, mf). La masse molaire de XXVII a été déterminée par spectrométrie de masse $M = 363$. On note aussi un pic de masse pour la valeur m/e 348 ($M - 15$).

Diméthyl-3,3 butanone. A 0.025 mol (2.5 g) de pinacolone contenant une faible quantité de HgI_2 on ajoute, sous argon, 0.025 mol (6.6 g) de I. La réaction exothermique dure 30 min. On laisse revenir à température ambiante. Le précipité formé au cours de la réaction est essoré. On récupère un liquide ayant toutes les caractéristiques de l'énoxysilane de la pinacolone, le solide étant le diphénylacétonitrile. XXX, Eb. 140°C/760 Torr; n_D^{20} 1.4097; rdt. 90% [6]. IR (film, liquide pur): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1615 et 1650 cm^{-1} . Ces deux bandes ont été attribuées à une résonance de Fermi [8].



(XXX)

RMN (solution dans CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(\text{H}_b)$ 4.01 (1H, d, J_{ab} 1.6 Hz); $\delta(\text{H}_a)$ 3.85 (1H, d, J_{ab} 1.6 Hz); $\delta(\text{t-Bu})$ 1.02 (9H, s); $\delta(\text{OSiMe}_3)$ 0.18 ppm (9H, s).

Références

- 1 J.P. Llonch et E. Frainnet, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 276 (1973) 1803.
- 2 J.P. Llonch, F. Duboudin, G. Vinçon, F. Dabescat et E. Frainnet, J. Organometal. Chem., 52 (1973) C24.
- 3 J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot et N.T. Anh, Tetrahedron Lett., (1972) 3015.
- 4 R. Bourhis, Thèse doctorat ès Sciences Bordeaux, 1973.
- 5 A. Bazouin, J. Dunogues et M. Lefort, Société des Usines Chimiques Rhône Poulenc, Brevet Français, no. 1436568 CO7f, 12 octobre 1966.
- 6 H.O. House, L. Czuba, M. Gall et H.D. Olmstead, J. Org. Chem., 34 (1969) 2324.
- 7 J. Dédier et E. Frainnet, Communication privée.
- 8 E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dédier, J. Organometal. Chem., 85 (1975) 297.