

SILYLATION D'HYDROCARBURES ACÉTYLENIQUES AU MOYEN DE CHLOROSILANES

JACQUES DUNOQUES, PAUL BOURGEOIS, JEAN-PAUL PILLOT, GEORGES MERAULT
 et RAYMOND CALAS (avec la collaboration technique de PAULETTE LAPOUYADE)

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et
 de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 21 janvier 1974)

Summary

The action of the $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ system on various acetylenic hydrocarbons leads by a new route, to mono-, di- or poly-silylated compounds. Most of the derivatives synthesized are new. The persilylation of phenylacetylene led to a heptasilylated derivative with an unexpected structure, whereas the direct monosilylation, which leads to $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$, can be carried out in satisfactory yields.

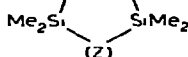
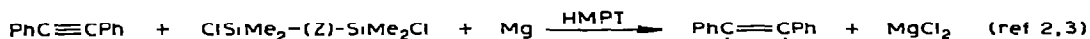
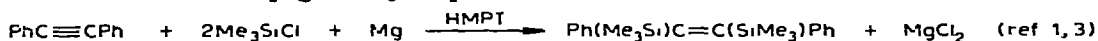
Résumé

L'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ sur divers hydrocarbures acétyléniques conduit, de façon originale, à l'obtention de composés mono-, di- ou poly-siliciés. La plupart des dérivés préparés sont nouveaux.

La persilylation du phénylacétylène a permis d'accéder en particulier à un dérivé heptasilicié dont la structure était inattendue, alors que la monosilylation directe de ce dérivé peut être effectuée avec des rendements satisfaisants.

Introduction

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que les hydrocarbures styréniques [1-3] ou les polyènes conjugués [3-5] réagissaient avec le système chlorosilane/magnésium/HMPT pour conduire à des dérivés résultant de l'addition de deux groupes silyles à la double liaison du système styrénique, ou en -1,4 avec les diènes conjugués. Quelques essais avaient été effectués avec le tolane:



Ce travail décrit la généralisation de cette réaction à des dérivés acétyléniques divers.

Nous étudierons successivement le cas du phényltriméthylsilylacétylène et du phénylacétylène où la triple liaison est conjuguée avec un noyau aromatique, du triméthylsilyl-1 méthyl-3 butène-3 yne-1 et du cyclohexène-1 yl triméthylsilylacétylène (énynes conjugués), du phényl-1 méthyl-3 ène-3 yne (ényne conjugué avec un noyau aromatique), du bis(triméthylsilyl)butadiyne (diyne conjugué), enfin du triméthylsilyl-, du bis(triméthylsilyl)-acétylène et de l'hex-yne-3 où la triple liaison n'est pas conjuguée.

Résultats

Hydrocarbures dont la triple liaison est conjuguée avec un noyau aromatique

Si l'on excepte les réactions de substitution d'hydrogène acétylénique et les résultats obtenus au Laboratoire précédemment signalés [1, 2], la silylation directe au moyen de chlorosilanes, des hydrocarbures acétyléniques avait été étudiée, notamment avec Li ou Na [6-10, 35]. Ainsi, par exemple:

avec $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ la disilylation du tolane avait été signalée par Weyenberg [6], mais le produit obtenu n'était pas décrit, alors que très récemment Nakadaira et Sakurai [7] ont étudié la silylation du tolane par $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl/Li/THF}$ et synthétisé des composés cycliques.

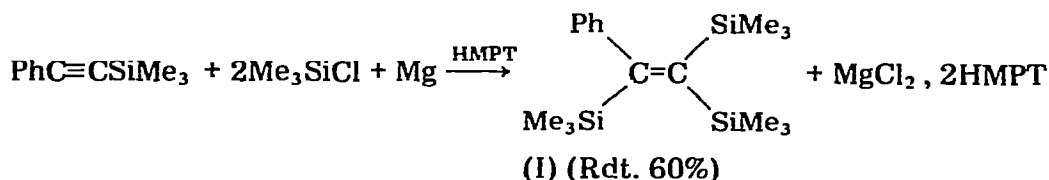
La silylation des dérivés de métallation d'alcyne aromatiques (obtenus par action de RLi et en particulier $n\text{-BuLi}$ sur ces alcynes) avait aussi été envisagée [8-10] mais la réaction est complexe.

Dans notre laboratoire Calas et Bourgeois [11a] ont réalisé la disilylation du diméthoxy-4,4' tolane par $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ lors de la synthèse d'un homologue silicié du stilboestrol.

Pour notre part nous envisagerons ici le cas de $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ avant celui de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ dont l'hydrogène acétylénique peut participer à la réaction.

Silylation de $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$

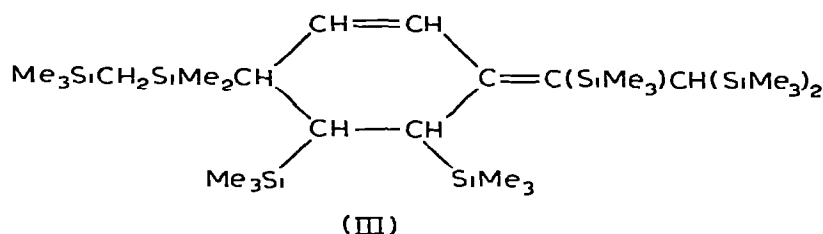
La réaction s'effectue selon le schéma:



Il semble que I n'ait jamais été décrit.

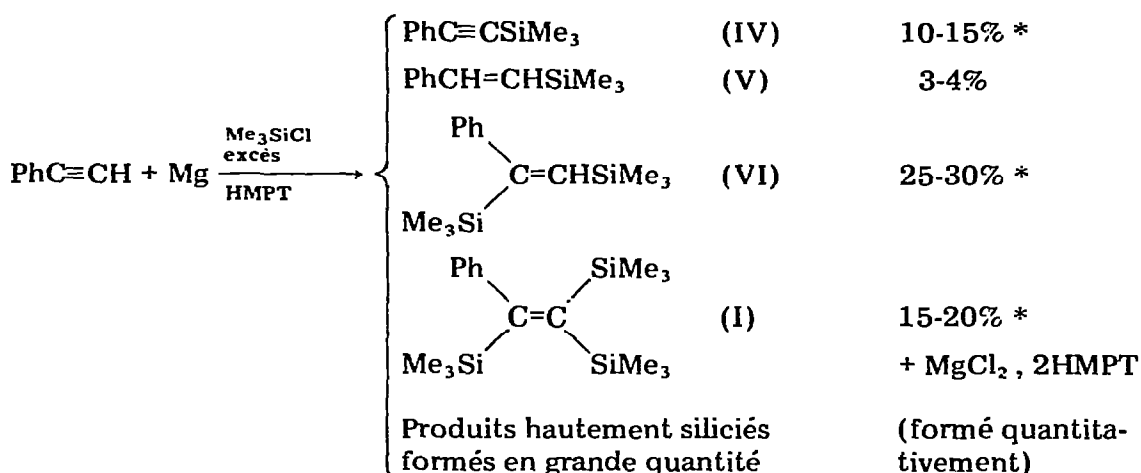
En fait, la réaction peut aller beaucoup plus loin: un essai de disilylation de I nous a conduits à un mélange dans lequel nous avons mis en évidence, par spectrométrie de masse, la présence d'un dérivé pentasilicié $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{Si}_5$ (II) dont la structure n'a pu être établie et d'un dérivé heptasilicié III que peut être obtenu par traitement de I ou de $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ avec un gros excès de $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ (rendements respectifs 50 et 26%). III, par la suite, a été identifié au dérivé heptasilicié obtenu à partir du phénylacétylène, pour lequel nous

proposons la formule:



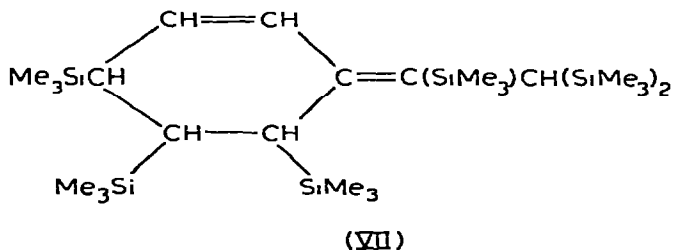
Silylation de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$

(a). Avec 0.1 mole de magnésium pour 0.1 mole de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ et en utilisant un excès de chlorosilane dans l'HMPT comme solvant, le schéma réactionnel est le suivant:



Les essais ont été effectués en coulant $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.1 mole) sur Me_3SiCl (excès)/Mg (0.1 mole)/HMPT. Si l'on additionne un mélange de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.2 mole) et Me_3SiCl (0.2 mole) à une suspension de Mg (0.1 mole) dans l'HMPT, IV est obtenu avec un rendement voisin de 60%.

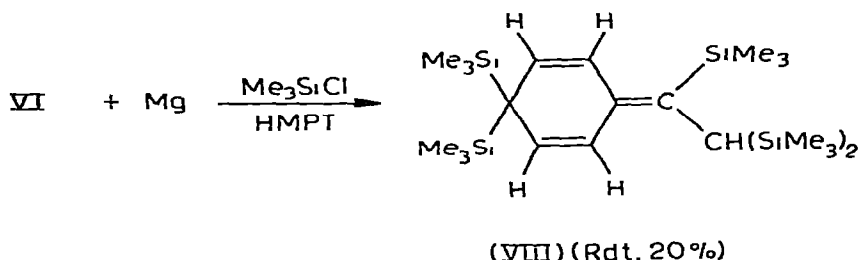
(b). En présence d'un gros excès de Me_3SiCl /Mg/HMPT nous avons mis en évidence, en spectrométrie de masse, deux composés, respectivement hexa- et hepta-siliciés. Alors que le dérivé heptasilicié a été identifié à III, nous proposons, sous toutes réserves, pour le produit hexasilicié la formule suivante:



* I, IV et VI peuvent être séparés à l'état pur par distillation fractionnée.

(c). Pour compléter notre étude nous avons envisagé la silylation de VI.

Avec 0.1 mole de Mg pour 0.1 mole de VI en présence d'un excès de chlorosilane nous avons obtenu, de façon surprenante, un composé pentasilié VIII:

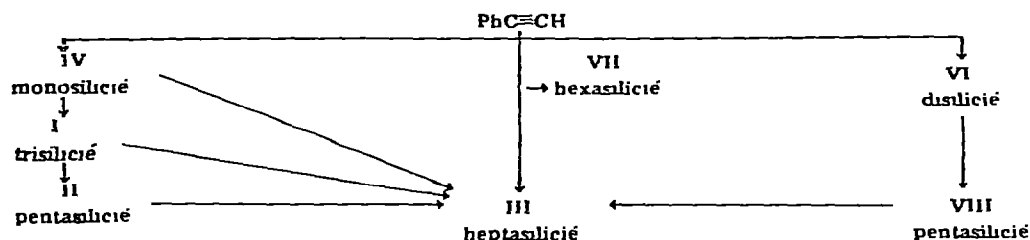


VIII est différent du composé pentasilié II obtenu à partir de $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$.

Avec un excès de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$, VIII conduit au dérivé heptasilié III avec un rendement de 82%. Notons que III n'a pu, à son tour, subir de silylation supplémentaire dans nos conditions opératoires.

Le Schéma 1 résume les résultats observés.

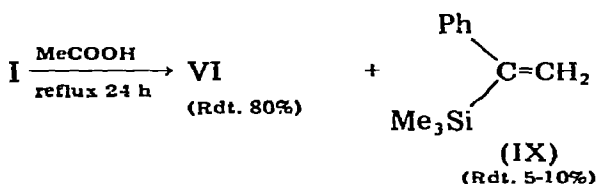
SCHEMA 1. SILYLATION DE $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ PAR $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ *



Identification des produits obtenus. Les composés I, IV, V et VI ont été identifiés sans difficulté par microanalyse et étude physico-chimique alors que II a seulement été mis en évidence par spectrométrie de masse.

Si l'on excepte V pour lequel l'étude RMN nous a conduits à admettre une structure *trans*, la stéréochimie des produits formés n'a pas été envisagée.

La structure de VI a été recoupée par traitement de I au reflux de l'acide acétique:



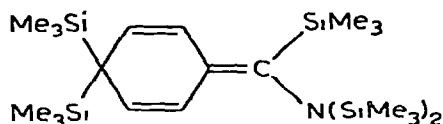
Le traitement prolongé de VI au reflux de l'acide acétique conduit quantitativement à IX. Bien que la stéréochimie de VI n'ait pas été envisagée, les

* Cette schéma incomplète, ne tient pas compte, notamment, de la formation possible de VII à partir des différents intermédiaires.

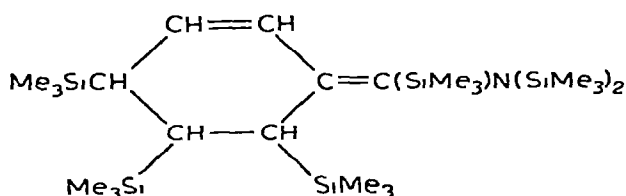
produits obtenus soit par disilylation du phénylacétylène, soit par monodésilylation de I, présentent des spectres RMN superposables, ce qui donne à penser qu'ils sont identiques (présence probable d'un seul et même isomère).

Le composé pentasilicié VIII, différent de II, a été identifié sans ambiguïté par voie physico-chimique.

Notons qu'un de ses homologues azotés avait précédemment été obtenu au Laboratoire par Biran lors de la silylation de $\text{PhC}\equiv\text{N}$ [11b]:



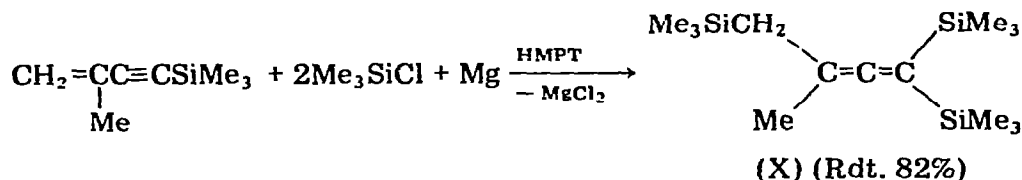
Le produit hexasilicié VII n'a pas été identifié avec certitude. Sa structure a été établie par comparaison à celle d'un dérivé hexasilicié obtenu récemment au Laboratoire par silylation du benzonitrile [11c], de formule:



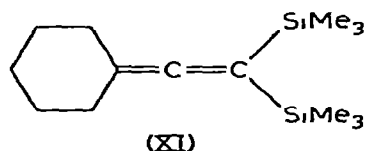
Enfin le dérivé heptasilicié III a été identifié par voie physico-chimique (RMN, spectrométrie de masse qui, en plus du pic moléculaire, révèle notamment l'existence d'un signal très intense pour $M = 145$ correspondant à $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$), microanalyse et voie chimique: en effet le traitement de III par l'acide acétique au reflux, conduit à la scission de liaisons $\text{Si}-\text{C}$ en position allylique et donne notamment, après hydrolyse acide $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$.

Enynes conjugués

(a). Nous avons étudié le comportement de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ préparé à partir de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CH}$ [12] et observé la réaction suivante:



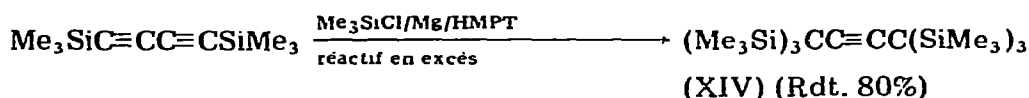
(b). Le cyclohexène-1 yl triméthylsilylacétylène conduit à XI (rdt. 40%) résultant de l'addition d'un H et d'un groupe Me_3Si .



(c). En ce qui concerne la disilylation* de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CPh}$ nous avons observé la formation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (XII) attendu, mais ce dérivé s'accompagne de $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (XIII), (proportions relatives respectives 65 et 35%; rdt. global 75%). Signalons ici que la silylation des énynes avait été étudiée, mais dans le cas d'énynes non conjugués [12].

Diyne conjugué

Seul le cas de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ a été envisagé. Ce dérivé, obtenu à partir du diacétylène [12] ou de l'hexachlorobutadiène [13], conduit à l'hexakis(triméthylsilyl-)butyne-2:



XIV avait déjà été obtenu à plusieurs reprises par silylation de perhalogénobutadiènes par voie organométallique [13-15]. Signalons que West [16] a décrit la silylation de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, diyne non conjugué.

Hydrocarbures acétyléniques non conjugués

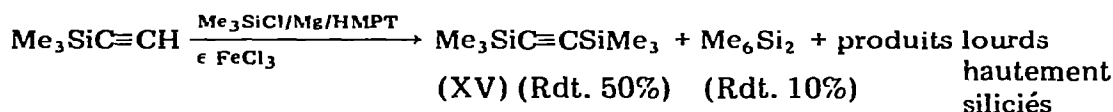
Peu de travaux avaient été réalisés jusqu'ici, la plupart des réactions étant effectuées par métallation de l'alcyne par RLi suivie de silylation [12, 16-18], le cas de l'allène ayant été aussi envisagé [18]. Signalons aussi que Quass, West et Husk [19] ont étudié la silylation du bis(triméthylsilyl)acétylène par $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$.

Nous avons envisagé trois cas: le triméthylsilyl-, le bis(triméthylsilyl)-acétylène et l'hexyne-3.

Silylation de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$

La silylation est favorisée par l'emploi de quantités catalytiques de FeCl_3 , déjà utilisé lors d'autres réactions de silylation effectuées au laboratoire [20, 21].

Avec une mole de magnésium pour une mole de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ et un excès de chlorosilane, le schéma réactionnel est le suivant:



Avec un grand excès de chlorosilane et de magnésium nous observons la formation, à côté de Me_6Si_2 et de XV (rdt. 62%), de composés lourds constitués essentiellement de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (XVI) et très vraisemblablement de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (XVII) (rdt. global 13%). XVI et XVII ont été identifiés par comparaison avec les résultats de Quass, West et Husk [19] qui avaient synthétisé ces composés lors d'essais de préparation du tétrakis(triméthylsilyl)éthylène par disilylation du bis(triméthylsilyl)acétylène par $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$.

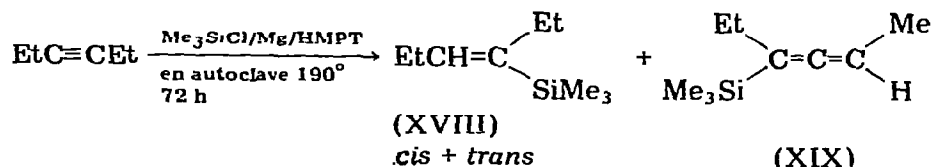
* La polysilylation n'a pas été envisagée dans ce cas.

Silylation de XV

Nous avons confirmé les résultats obtenus à partir du triméthylsilylacétylène et préparé XVI et XVII avec des rendements respectifs de 10 et 25%.

Silylation de l'hexyne-3

Cet hydrocarbure a été choisi car il est liquide et il présente, outre le fait de ne pas posséder d'hydrogène acétylénique, la propriété d'être symétrique. Afin d'obtenir un taux de silylation suffisant, nous avons suivi le mode opératoire récemment mis au point lors de la silylation d'oléfines non conjuguées [22]. Le schéma réactionnel est le suivant:



XVIII et XIX sont isolés en proportions 85/15 environ avec un rendement de 25% par rapport à l'hexyne-3 engagé, soit 36% par rapport à l'hexyne-3 ayant disparu.

Discussion

Deux types de réactions sont à considérer: (a). Les réactions d'addition de groupes silyles à des systèmes insaturés; (b). Les réactions de substitution d'hydrogène.

Addition de groupes silyles à des systèmes insaturés

Nous avons précédemment discuté des interprétations qui peuvent être proposées pour ce type de réaction [3-5, 22, 23] et nous préférons ici retenir le mécanisme de silylation à partir de carbanions (comme l'ont envisagé Weyenberg et al. [24-26] pour expliquer la disilylation d'hydrocarbures conjugués au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$), à celui qui ferait intervenir des radicaux $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ (issus d'un "magnésien silicié" de comportement radicalaire [15], ou d'un transfert d'électron de l'anion radical de la molécule de départ au chlorosilane selon un processus connu [22, 23, 27]); en effet, lors des réactions de silylation des hydrocarbures conjugués, on n'observe généralement pas la formation de Me_6Si_2 .

L'addition d'un hydrogène au lieu d'un groupe SiMe_3 (obtention de XI, XIII et XVIII) peut s'expliquer notamment par des considérations stériques, l'hydrogène étant fixé sous forme de $\text{H}^\cdot$ ou de H^+ , l'HMPT pouvant être donneur de protons [28].

Réactions de substitution d'hydrogène

Ici encore, deux interprétations, l'une supposant la formation et la silylation de carbanions, l'autre une silylation radicalaire, peuvent être proposées.

Silylation à partir de carbanions

La substitution d'hydrogène acétylénique par un groupe SiMe_3 s'explique

par métallation classique de l'hydrocarbure suivie de silylation.

La substitution d'hydrogène allylique par un groupe SiMe_3 (avec transposition lors de la formation de XIX à partir de $\text{EtC}\equiv\text{CET}$ ou sans transposition lors de la formation du dérivé pentasilicié VIII) peut s'expliquer avec $\text{EtC}\equiv\text{CET}$ par exemple, selon le processus suivant:



Ceci est à rapprocher des résultats observés par Gilman et Aoki [29], ou par Corriu et Massé [30] concernant l'action de Ph_3SiLi ou $n\text{-BuLi}$ respectivement, sur des allylsilanes.

La formation de carbanions intermédiaires explique aussi la substitution d'hydrogène de groupes méthyles liés au silicium qui a été observée (avec Li ou RLi comme agents de métallation), notamment par West [17, 19, 31], Steward [32] ou Cunico [33].

Silylation par $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$

L'obtention de Me_6Si_2 dans les réactions de substitution d'hydrogène (autre que l'hydrogène acétylénique) par le groupe Me_3Si constitue un argument important en faveur d'une silylation radicalaire. $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ peut provenir de la formation d'anions-radicaux par action de Mg/HMPT sur l'hydrocarbure de départ: ceux-ci, beaucoup moins stables que ceux donnés par les hydrocarbures conjugués, pourraient alors réagir sur Me_3SiCl pour donner $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$.

L'action de $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ sur un hydrogène en position allylique ou situé sur un groupe méthyle lié au silicium permet d'interpréter le résultat observé.

En conclusion s'il nous paraît probable que la substitution d'hydrogène acétylénique passe par le carbanion $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, les autres réactions de substitution d'hydrogène peuvent procéder des deux types de mécanismes exposés: la formation de Me_6Si_2 paraît en faveur d'un mécanisme de silylation par $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$, mais la silylation à partir de carbanions peut être aussi envisagée et ce d'autant plus que l'anion radical formé par l'hydrocarbure de départ (ici non conjugué) peut engendrer soit le carbanion (par fixation d'un électron), soit le radical silyle (par transfert d'électron); les deux mécanismes sont donc complémentaires.

Remarque. En ce qui concerne l'obtention de III à partir de VIII nous n'avons pas traité de la réaction au niveau du carbone en *para* du groupe $\text{>C=C(SiMe}_3\text{)CH(SiMe}_3\text{)}_2$; la formation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH<}$ peut s'expliquer soit par transfert du groupe SiMe_3 , favorisé par des raisons stériques, soit par élimination (stériquement favorisée) d'un des deux groupes SiMe_3 remplacé par un hydrogène et substitution d'un hydrogène lié à l'autre groupe triméthylsilyle. Aucune étude n'a été effectuée à ce sujet.

Conclusion

La silylation par le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ d'hydrocarbures acétyléniques a permis la synthèse d'hydrocarbures mono-, di- ou poly-siliciés pour la plupart originaux selon un processus de mise en oeuvre simple.

Les résultats observés, qui s'insèrent dans un travail d'ensemble réalisé au Laboratoire [34], confirment l'efficacité de cet agent de silylation et ouvrent de nouvelles voies en synthèse organosilicique.

Partie expérimentale

Réactions de silylation

Nous décrivons ici un essai type, les conditions opératoires inhérentes à chaque essai étant ensuite résumées dans un tableau. La silylation de l'hexyne-3, effectuée en autoclave sera traitée à part.

Essai type

Au mélange $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ préalablement porté à 60° nous ajoutons, goutte à goutte, avec agitation, l'hydrocarbure devant subir la silylation. Dans la plupart des cas la réaction est exothermique, mais de toute manière on s'arrange de façon à maintenir une température d'environ $60-70^\circ$ pendant toute la durée de l'addition, puis pendant quelques heures jusqu'à disparition pratiquement complète du magnésium. Lorsque la réaction est lente, elle est poursuivie à $80-90^\circ$ (le temps de chauffage peut atteindre 2 à 3 jours).

Après refroidissement le produit est hydrolysé, en milieu acide, avec de l'eau glacée.

Rappelons que pour la disilylation du phénylacétylène un essai a été effectuée dans des conditions différentes (cf. silylation de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$), et a permis d'obtenir IV avec un rendement d'environ 60% (durée de l'opération: 20 h).

Pour les essais de disilylation les proportions des réactifs utilisées sont les suivantes: hydrocarbure, 0.1 mole; Mg, 0.1 mole; Me_3SiCl , 0.25-0.3 mole; HMPT $\approx$ 80 ml.

Pour la persilylation du phénylacétylène nous avons utilisé 0.5 mole de Mg, 1.2 mole de Me_3SiCl et 250 ml d'HMPT pour 0.1 mole de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$.

Lors des réactions effectuées avec $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ ou $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ nous avons utilisé des quantités catalytiques de FeCl_3 ($\approx$ 0.5 g) pour 0.1 mole de chacun de ces composés. Notons que leur persilylation a été réalisée dans les mêmes conditions que celles du phénylacétylène.

Silylation de l'hexyne-3

Nous avons chauffé un mélange de 16.4 g (0.2 mole) d'hexyne-3, 110 g (1 mole) de Me_3SiCl , 9.7 g (0.4 mole) de Mg et 143 g (0.8 mole) d'HMPT pendant 72 h à 190° . Après refroidissement le milieu réactionnel est traité comme indiqué dans l'essai type, XVIII et XIX étant recueillis par distillation.

Traitement de III par l'acide acétique au reflux

8 g de III sont traités par 30 ml de MeCOOH au reflux durant 6 h. Après neutralisation par Na_2CO_3 pour éliminer l'acide acétique n'ayant pas réagi, extraction à l'éther, traitement par de l'eau légèrement chlorhydrique et plusieurs lavages à l'eau (jusqu'à neutralité) on distille l'éther, puis les produits légers (jusqu'à $60^\circ/25$ mm). Le résidu est chauffé 1 h à 100° avec deux gouttes d'HCl concentré; $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$ a été identifié par spectrométrie de masse (pic $M - 15$ à 291).

TABLEAU 1
RESULTATS DE MICROANALYSE

Produit	Trouvé (calc.) (%)			Point d'ébullition (°C/mmHg) ou point de fusion (°C)
	C	H	Si	
I	63.83 (63.75)	10.07 (10.00)	25.95 (26.25)	49 (MeOH)
III	56.58 (56.86)	10.93 (11.11)	31.89 (32.02)	125 (MeOH)
VI	67.63 (67.74)	9.65 (9.68)	22.33 (22.58)	120/25
VIII	59.21 (59.27)	10.62 (10.72)	29.93 (30.02)	115 (MeOH)
IX	74.68 (74.92)	9.09 (9.15)	15.82 (15.93)	
X	59.39 (59.15)	11.02 (11.26)	29.26 (29.55)	
XI	66.10 (66.40)	11.19 (11.40)	21.70 (22.10)	80-82/2
XII	70.87 (70.59)	9.83 (10.03)	19.36 (19.38)	110/1
XIII	77.75 (77.77)	9.41 (9.26)	12.98 (12.96)	137/27
XIV	54.17 (54.32)	10.97 (11.11)	34.69 (34.56)	130-132/25
XVI	51.59 (51.86)	11.47 (11.75)	36.18 (36.39)	89 (EtOH)

Identification des produits obtenus

Microanalyse

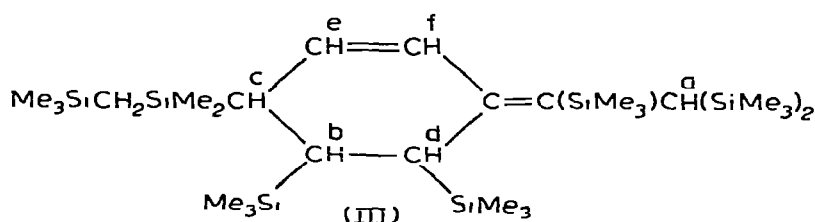
Les produits séparés à l'état pur ont été identifiés par microanalyse (sauf IV et XV, bien connus). Les résultats sont résumés dans le Tableau 1.

Spectrographie IR

Tous les composés préparés possèdent les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe_3 vers 1250 , 840 et 755 cm^{-1} . Nous avons aussi observé notamment (cm^{-1}) $\nu(\text{C}=\text{C})$ pour I (1635), III (1625) et VIII (1635); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ pour IV (2160); $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ pour X (1925), XI (1940), XII (1930), XIII (1940) et XIX (1935).

Spectrométrie de masse

A l'exception de XV, très connu, tous les produits numérotés ont été identifiés en spectrométrie de masse par le pic moléculaire qui a permis de confirmer leur formule brute. Signalons que la spectrométrie de masse a été la seule voie utilisée pour identifier II et VIII. Il faut aussi noter que cette méthode a joué un rôle important dans l'identification des dérivés hautement siliciés, particulièrement dans le cas de III: outre le pic moléculaire (pour M 612) le spectre de masse présente un signal correspondant à M 145 (qui est le plus intense du spectre après le pic parent à M 73, correspondant au groupe Me_3Si); ce signal est attribuable au fragment $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$, et il faut noter que l'on observe aussi un pic relativement faible correspondant à M 467 ($612 - 145$)



ce qui est en accord avec la structure proposée pour III.

Spectrométrie RMN*

Nous observons pour:

I: trois singulets à -0.28 (9 H), 0.06 (9 H) et 0.32 (9 H) (groupes SiMe_3); un massif entre 6.60 et 7.38 (5 H) (Ph). (On utilise TMS ou HCCl_3 placé à 7.27 ppm comme référence interne; résultats en δ ppm).

III: (les différents échantillons de III préparés à partir de $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ de I, IV ou VIII présentent des spectres RMN superposables): un massif complexe entre -0.18 et $+0.42$ (60 à 65 H) duquel se détache nettement un singulet (6 H) (SiMe_2) à 0.27 ppm (groupes SiMe_3 et $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$); un singulet à 1.27 ppm (1 H) (H_a); un doublet (1 H) dont chaque pic est légèrement dédoublé, centré à 1.42 [H_b couplé avec H_c (J_{bc} 5 Hz) et H_d (J_{bd} 1 Hz)], le couplage très faible entre H_b et H_d pouvant s'expliquer par l'angle formé par les liaisons $\text{C}-\text{H}_b$ et $\text{C}-\text{H}_d$; signal à allure de quadruplet (1 H) centré à 1.71 [H_e couplé avec H_b et H_d (J_{ce} 3 Hz)]; un pic légèrement dédoublé à 2.79 ppm (1 H) (H_f légèrement couplé avec H_b). Le glissement chimique élevé de H_d ne peut s'expliquer qu'en supposant que H_d se trouve dans le cône de déblindage du système conjugué; un quadruplet centré à 5.76 (1 H) [H_e couplé avec H_c et H_f (J_{ef} 10.5 Hz)]; enfin un quadruplet centré à 6.59 (1 H) (H_f couplé avec H_c et H_e). L'ensemble H_e et H_f présente l'allure d'un spectre AB dédoublé. Les couplages ont été mis en évidence par découplage de spins. Les spectres RMN et de masse sont en accord avec III; nous émettons toutefois une réserve quant à la position du groupe Me_3SiCH_2 car il pourrait être fixé sur un autre atome de silicium. Cependant nous avons retenu la formule indiquée qui interprète une éventuelle migration d'un groupe SiMe_3 et qui est stériquement favorisée.

IV: un singulet (9 H) (SiMe_3); un massif entre 7.05 et 7.60 ppm (5 H) (Ph).

VI: deux singulets à -0.20 (9 H) et 0.05 (9 H) (groupes SiMe_3); un singulet (1 H) vers 6.25 (H éthylénique); un massif entre 6.72 et 7.40 (5 H) (Ph).

VIII: deux signaux: un avec épaulement, dont le sommet est situé à 0.07 (36 H), l'autre à 0.15 (9 H). (Si le benzène est utilisé comme solvant le spectre RMN présente dans cette région, 3 signaux d'intensités relatives 18, 18 et 9 ce qui est en accord avec la structure proposée); un singulet à 1.40 (1 H) (H allylique); deux massifs entre 5.40 et 5.83 (2 H) et entre 6.22 et 6.65 (2 H) (protons éthyléniques).

IX: un singulet à 0.31 (9 H) (SiMe_3); un spectre AB centré à 5.98 (2 H) (protons éthyléniques); un singulet à 7.46 (5 H) (Ph).

X: un singulet à 0.08 ppm (9 H) (Me_3Si lié au carbone sp^3); un singulet à

* V n'a pas été séparé à l'état pur, mais la constante de couplage des protons éthyléniques J 20 Hz conduit à retenir pour ce composé une structure *trans*.

0.10 (18 H) (groupes Me_3Si liés à un carbone sp^2); un singulet à 1.27 (2 H) (CH_2), un singulet à 1.62 (3 H) ($\text{MeC}=\text{C}\text{--}$).

XI: un singulet à 0.18 (18 H) (groupes SiMe_3); un massif entre 1.55 et 1.87 (6 H) et un massif entre 2.08 et 2.36 (4 H) (protons du cycle).

XII: un singulet à 0.00 (9 H) (SiMe_3 lié à un carbone sp^3); un singulet à 0.18 (9 H) (SiMe_3 lié à un carbone sp^2); un doublet centré à 1.37 (CH_2); un singulet à 1.76 ($\text{MeC}=\text{C}\text{--}$); un signal à 7.12 (5 H) (Ph).

XIII: un singulet à 0.19 (9 H) (SiMe_3); un singulet à 1.76 (6 H) ($\text{Me}_2\text{C}=\text{C}\text{--}$); un signal à 7.12 (5 H) (Ph).

XIV: un singulet à 0.20 (groupes SiMe_3).

XV: un singulet à 0.16 (groupes SiMe_3).

XVI et XVII: un spectre complexe dans la région des protons des groupes SiMe_3 .

XVIII et XIX (spectre du mélange): 3 singulets à 0.04, 0.055 et 0.12 d'intensités à peu près égales et un quatrième singulet nettement plus intense dans la région des protons des groupes SiMe_3 ; un massif à allure de triplet, légèrement dédoublé entre 0.76 et 1.2 dont le sommet est situé vers 0.95 (Me des groupes Et); un quadruplet légèrement dédoublé entre 1.82 et 2.3 (CH_2 des groupes Et); un massif entre 5.50 et 6.10 ppm (protons éthyléniques).

Remerciements

Nous tenons à remercier particulièrement Monsieur Guy Bourgeois (Institut du Pin, Université de Bordeaux I) qui a réalisé l'étude de nos produits en spectrométrie de masse, ainsi que Madame Vitry qui a apporté son aide pour la partie technique.

Nous exprimons aussi notre reconnaissance à Monsieur Michel Pétraud pour sa contribution efficace lors de l'étude RMN de nos dérivés: les discussions que nous avons eues avec lui-même et Monsieur James Dédier (Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bordeaux I, groupe de Monsieur le Professeur Frainnet) nous ont été très précieuses.

Bibliographie

- 1 J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P. 20.
- 2 R. Calas et J. Dunogués, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 272 (1971) 554.
- 3 J. Dunogués, Thèse, (Groupe de Recherches du Doyen R. Calas), Bordeaux, 1973.
- 4 J. Dunogués, R. Calas, J. Dédier et F. Piscioti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 5 J. Dunogués, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas et F. Piscioti, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 119.
- 6 D.R. Weyenberg, travaux non publiés (ouvrage de A.G. MacDiarmid "The Bond to Carbon", Marcel Dekker, New York 1968, Vol. 1. réf. 647).
- 7 Y. Nakadaira et H. Sakurai, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 61.
- 8 R. West et G.A. Gornowicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1721.
- 9 J. Klein et S. Brenner, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 319.
- 10 J.Y. Becker, S. Brenner et J. Klein, *Israel J. Chem.*, 10 (1972) 827.
- 11 (a) R. Calas et P. Bourgeois, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 275 (1973) 1117;
(b) C. Biran, J. Dédier, J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 263;
(c) Groupe de recherche R. Calas (travaux non publiés).
- 12 B.G. Shakhovskoi, M.D. Stadnichuk et A.A. Pétrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1714; I.A. Shikhiyev, M.F. Shostakovskii et L.A. Kayutenko, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSSR*, 15 (1969) 21; *Chem. Abstr.*, 53 (1959) 6993 g.
- 13 D.H. Ballard et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 21.

- 14 D.H. Ballard et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 199.
- 15 J. Dunoguès, E. Jousseume et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 377.
- 16 R. West, U.S. Govt. Res. Develop. Rep., 70 (1970) 58, *Chem. Abstr.*, 74 (1971) 43298 u.
- 17 R. West, P.A. Carney et I.C. Minéo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3788; J. Klein et S. Brenner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3094; *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 291.
- 18 F. Jaffe, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 53.
- 19 L.C. Quass, R. West et G.R. Husk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1960) 65.
- 20 N. Duffaut, C. Biran, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C31.
- 21 J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoin et C. Biran, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C51.
- 22 J. Dunoguès, J.-P. Pillot, N. Duffaut, N. Ardoin et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 217.
- 23 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 24 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 943.
- 25 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et A.E. Bey, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4096.
- 26 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
- 27 F.W.G. Fearon et J.C. Young, *J. Chem. Soc. B*, (1971) 272.
- 28 H. Normant, T. Cuivigny et G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1605.
- 29 H. Gilman et D. Aoki, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 44.
- 30 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C5.
- 31 R. West et G.A. Gornowicz, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 25.
- 32 O.W. Steward et J.S. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 209.
- 33 R.F. Cunico, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 219.
- 34 R. Calas, 3rd Intern. Symp. Organosilicon Chem. Madison, U.S.A., 1972, Abstr., p. 5.
- 35 C. f. ouvrage de MacDiarmid [6], réf 636 à 647. En outre, de nombreuses références récentes concernant la condensation de chlorosilanes sur $\text{Li(Ph)C}\equiv\text{C(Ph)}-\text{(Ph)C}\equiv\text{C(Ph)Li}$ (obtenu par action de Li sur le tolane) peuvent être relevées dans la littérature: nous ne les rapporterons pas ici ainsi que les autres réactions du même type.