

NOUVELLE METHODE DE C-SILYLATION DIRECTE DE CETONES SATUREES OU α -ETHYLENIQUES

J. DUNOGUES, A. EKOUYA, R. CALAS et N. DUFFAUT

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (no. 35), Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 22 juin 1974)

Summary

A new method to effect the direct C-silylation of ketones is proposed by reaction with the $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ system. With saturated ketones or with α -ethylenic ketones in which the $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ sequence is not conjugated with another group, direct C-silylation has been carried out for the first time. Under mild conditions ($0-10^\circ\text{C}$), the reaction occurs with good yields. Various new compounds have been synthesized; ketones β -silylated with respect to the carbonyl group, α -silylated allylic or saturated alcohols and silylated conjugated hydrocarbons. A mechanism for the formation of these derivatives is proposed.

This work constitutes an important extension of direct C-silylation reactions of functional compounds by means of chlorosilanes.

Résumé

Nous proposons une méthode nouvelle de C-silylation directe de cétones: elle utilise le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$. Dans le cas des cétones saturées ou α -éthyléniques dont l'enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ n'est pas conjugué avec un autre groupe, ce réactif nous a permis de réaliser la C-silylation directe pour la première fois. Les réactions ont lieu avec de bons rendements à condition d'opérer à $0-10^\circ\text{C}$; elles ont permis la synthèse de composés pour la plupart nouveaux: cétones siliciées en β du carbonyle, alcools saturés ou allyliques α -siliciés, hydrocarbures siliciés conjugués. Un mécanisme de formation de ces différents produits est proposé.

Ce travail constitue une extension importante des réactions de C-silylation directe des composés fonctionnels au moyen de chlorosilanes.

1. Introduction

Au cours de travaux antérieurs, nous avons réalisé la *C*-silylation de cétones aromatiques dont l'oxygène du groupe carbonyle était en position benzylique [1, 2, 3] ou de cétones α -éthyléniques possédant un enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ conjugué avec un autre groupe [4, 5, 6, 7] au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{hexaméthylphosphorotriamide}$ (HMPT). Par contre, nous avons montré qu'en série aliphatique saturée [8] ou α -éthylénique lorsque l'enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ n'était pas conjugué avec un autre groupe [6, 7], ce système ne permettait généralement pas de réaliser des réactions de *C*-silylation.

Des recherches préliminaires ayant mis en évidence l'efficacité du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{tétrahydrofuranne}$ (THF) comme agent de *C*-silylation dans le cas de l'acétone [9] ou de composés carbonylés [10, 11, 12] pour lesquels la *C*-silylation n'avait pas été possible avec $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$, nous rapportons ici l'ensemble des résultats obtenus avec les cétones.

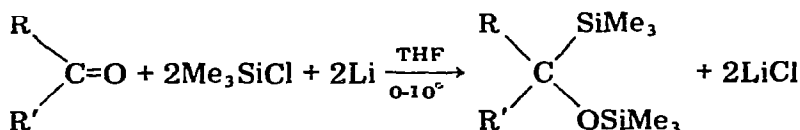
Le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ permet la *C*-silylation des cétones α -éthyléniques dont l'enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ est conjugué avec un autre groupe ainsi que nous l'avons vérifié avec la β -ionone et la benzalacétone, les rendements étant excellents; mais l'originalité d'une telle réaction réside dans son application à toutes les autres cétones α -éthyléniques (même lorsqu'elles sont aisément polymérisables comme la méthylvinylcétone), puisqu'elle constitue pour ces dernières l'unique méthode connue de *C*-silylation directe à partir de chlorosilanes. Cette méthode donne de bons rendements dans ces cas. Par contre, en série saturée le rendement en dérivés *C*-siliciés est considérablement affaibli par d'autres réactions: énoisation, réduction, duplication réductrice, accompagnées de *O*-silylation.

2. Résultats

Nous commencerons par le cas des cétones saturées pour faciliter l'exposé.

2.1. *C*-silylation de cétones saturées

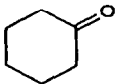
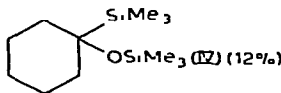
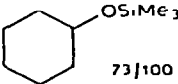
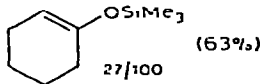
Le schéma réactionnel est le suivant:



En fait la réaction est beaucoup plus complexe et le meilleur pourcentage de *C*-silylation, obtenu dans le cas de l'acétone, est de 42%. L'obtention du composé attendu s'accompagne des réactions observées avec le magnésium [8]: énoisation, réduction, duplication réductrice accompagnées de *O*-silylation. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

Remarques. (a) Les rendements en dérivés de *C*-silylation sont assez faibles mais il faut signaler que ces composés, nouveaux, constituent les premiers exemples de *C*-silylation de cétones saturées (une étude approfondie du comportement de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ vis-à-vis de l'acétone n'a pas permis de mettre en évidence la formation de I.

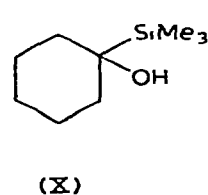
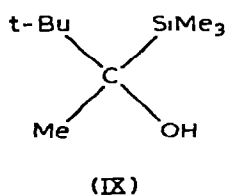
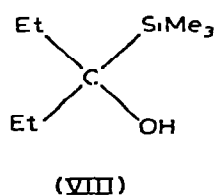
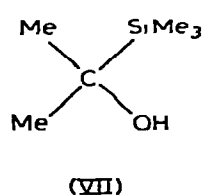
TABEAU 1
SILYLATION DE CETONES SATUREES

Cétone	Produits formés (Rdt. % par rapport à la cétone engagée)		
	Dérivé de C-silylation	Mélange alcoxy- et énoxysilanes (Rdt. global)	Dérivé de duplication réductrice
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$ (I) (42%)	$\begin{array}{c} \text{MeCHOSiMe}_3 + \text{CH}_2=\text{COSiMe}_3 \\ \text{Me} \quad \text{Me} \\ 3/5 \quad 2/5 \end{array}$ (35%)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{C}-\text{CMe}_2 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$ (V) (14%)
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$ (II) (25%)	$\begin{array}{c} \text{EtCHOSiMe}_3 + \text{MeCH}=\text{COSiMe}_3 \\ \text{Et} \quad \text{Et} \\ 3/5 \quad 2/5 \end{array}$ (52%)	$\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{C}-\text{CEt}_2 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$ (VI) (13%)
$\begin{array}{c} \text{t-Bu} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{t-Bu} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$ (III) (7%)	$\begin{array}{c} \text{t-BuCHOSiMe}_3 + \text{CH}_2=\text{COSiMe}_3 \\ \text{Me} \quad \text{t-Bu} \\ 55/100 \quad 45/100 \end{array}$ (70%)	
$\begin{array}{c} \text{i-Pr} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{i-Pr} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{i-PrCHOSiMe}_3 + \text{Me}_2\text{C}=\text{COSiMe}_3 \\ \text{i-Pr} \quad \text{i-Pr} \\ 55/100 \quad 45/100 \end{array}$ (55%)	
	 (IV) (12%)	 73/100	 (63%) 27/100

(b) Rühlmann et al. [18] ne signalent pas la formation de IV lors de l'action de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Na}/\text{THF}$ sur la cyclohexanone, même en opérant à 0°C .

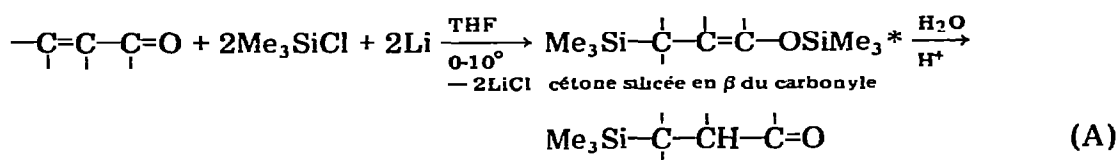
(c) Notons que les "alcools" VII-X et les pinacols: $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{C}-\text{CMe}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ et

$\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{C}-\text{CEt}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ se forment quantitativement par hydrolyse des alcooxysilanes correspondants.

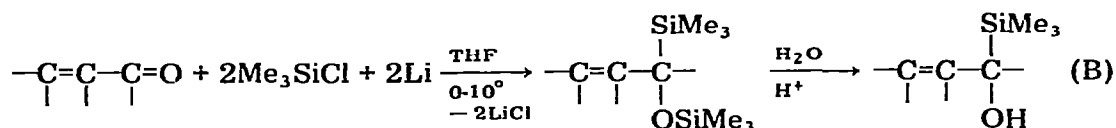


2.2. C-silylation de cétones α -éthyléniques

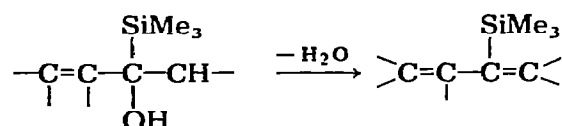
Deux types de réactions ont été observées: (A) la disilylation en 1,4 et (B) la disilylation en 1,2.



La réaction A peut s'accompagner de la formation du dérivé de duplication réductrice accompagnée de *O*-silylation: $\text{>C—}\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=C—OSiMe}_3$ donnant à l'hydrolyse l' ϵ -dicétone correspondante. Les quantités de dérivés de duplication réductrice obtenus dépendent des conditions opératoires (cf. partie expérimentale).



Dans les cas étudiés, l'hydrolyse s'accompagne le plus souvent de la formation d'un diène conjugué silicié pouvant provenir de la déshydratation de "l'alcool":



ce dérivé peut aussi être issu de l'alcoxysilane (perte de Me_3SiOH).

La plupart des produits synthétisés sont nouveaux.

La Tableau 2 résume l'ensemble des résultats obtenus. Ce tableau appelle les remarques suivantes:

1. Dans les deux cas où la *C*-silylation avait eu lieu avec $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ (β -ionone [6], benzalacétone [5]), on voit que $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ donne d'excellents résultats, les rendements en dérivés de *C*-silylation étant largement compétitifs avec ceux donnés par le magnésium. En outre, même si le système $\text{—}\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=}\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ n'est pas conjugué avec un autre groupe, la *C*-silylation s'effectue dans presque tous les cas avec des rendements élevés: ainsi la méthylvinylcétone, malgré sa tendance à la polymérisation, donne la *C*-silylation avec un rendement de 50%.

2. Le fait d'opérer entre 0 et 10°C a permis, avec la méthylbuténone et la carvone, d'améliorer considérablement les rendements annoncés dans notre Note préliminaire [10].

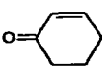
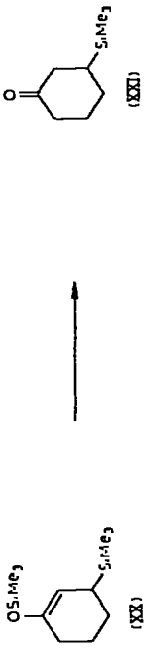
3. Les réactions d'hydrolyse s'effectuent dans tous les cas avec des rendements très élevés mais, en ce qui concerne les réactions de silylation en 1,2, l'homologue *C*-silicié de l'alcool est relativement difficile à isoler car il donne très facilement le diène silicié conjugué.

(suite à la p. 158)

* Nous n'avons pas envisagé la stéréochimie des produits formés au cours de nos réactions.

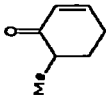
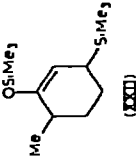
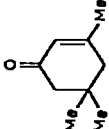
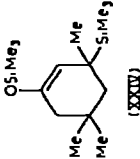
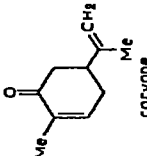
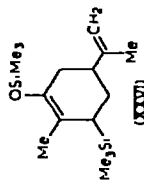
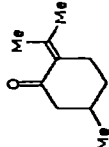
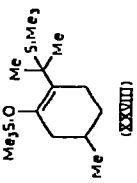
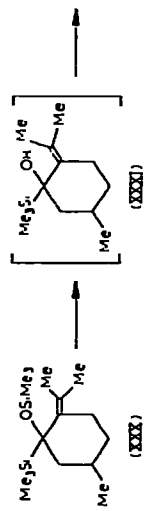
TABLEAU 2

C-SILYLATION DE CETONES α -ETHYLENIQUES

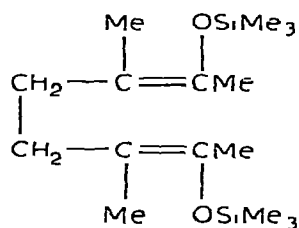
Cétone de départ	Type de réaction	Produits obtenus	Rdt. (%) par rapport à la cétoène engagée ^a
$\text{CH}_2=\text{CHCOMe}$ méthylvinylcétone	A	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOMe}$ (XI) (XII)	60
$\text{CH}_2=\text{CCOMe}$ méthylbuténone	A	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCOMe}$ (XIII) (XIV)	73
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCOMe}$ oxyde de mésityle	A	$\text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}_2\text{CHCOMe}$ (XV) (XVI)	33 71 38
	B	$\text{Me}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{C}(\text{Me})=\text{CHCOMe} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{Me})=\text{CHCOMe}$ (XVII) (XVIII) $\text{Me}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{C}(\text{Me})=\text{CHCOMe} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{C}(\text{Me})=\text{CHCOMe}$ (XIX)	
	A	 (XX) (XXI)	60

(à suivre)

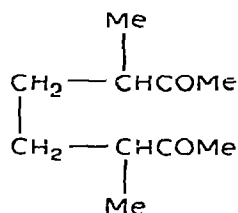
TABLEAU 2 (suite)

Cétone de départ	Type de réaction	Produits obtenus	Rdt. (%) par rapport à la cétone engagée α
 méthyl-6 cyclohexène-2 one	A	 (XXII)	60
 isophorone	A	 (XXIV)	35
 carvone	A	 (XXVI)	67
 pulegone	A	 (XXVIII)	33 } 44 } 11
	B	 (XXX) (XXXI) (XXXVII)	

4. Quelques tentatives de silylation effectuées avec $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Na}/\text{THF}$ ont permis de montrer que cet agent de silylation était nettement inférieur à $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$: ainsi, avec la méthylbuténone par exemple, nous avons obtenu XIV avec un rendement de 42%, accompagné de XL (13%) qui conduit, par hydrolyse, à XLI.



(XL)



(XLI)

Il faut noter que ce dérivé de duplication réductrice est aussi obtenu avec Li/THF si la réaction est effectuée sans refroidir. Compte-tenu des conditions opératoires on peut toutefois affirmer que, dans les nôtres, le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ est un meilleur agent de silylation que $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Na}/\text{THF}$.

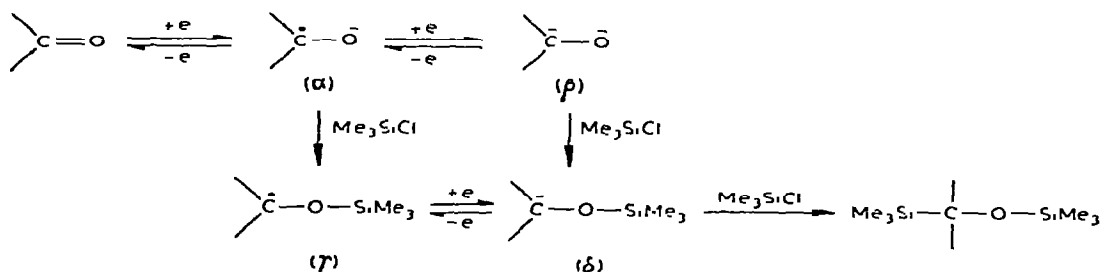
5. Parmi les produits préparés, seuls XII [13], XIV [14] et XXI [15] étaient connus (en plus de XXXVI-XLI préparés pour la première fois au laboratoire [5-7]) mais leur synthèse, surtout en ce qui concerne XXI était plus difficile.

3. Discussion

La formation de dérivés de *O*- et éventuellement de *C*-silylation par action de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ sur les cétones en série aromatique [12] ou aliphatique (cétones saturées [8] ou α -éthyléniques [5-7]) a été discutée.

En ce qui concerne la *C*-silylation par $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$, une interprétation comparable peut être retenue: formation d'un anion-radical (α) conduisant soit au dianion (β) (qui ne se forme peut-être pas à partir du magnésium [16]) soit plus vraisemblablement au radical silicié (γ) étant donné la grande facilité de *O*-silylation; (β) ou (γ) évoluent ensuite vers l'anion silicié (δ) qui subirait la *C*-silylation. Quant au passage de (α) à (β) ou de (γ) à (δ), il peut être réalisé soit à partir d'un électron cédé par le lithium, soit par transfert d'électron à partir de l'anion-radical qui régénérerait une molécule de cétone de départ. Le mécanisme serait comme montré dans le Schéma 1 avec les cétones saturées.

SCHEMA 1



La C-silylation s'effectuerait donc à partir d'un carbanion.

La même interprétation peut être retenue avec les cétones α -éthyléniques

$\text{>C}=\overset{\overset{1}{\text{C}}}{\underset{\underset{4}{\text{C}}}{\text{C}}}-\overset{\overset{1}{\text{C}}}{\underset{\underset{2}{\text{C}}}{\text{C}}}=\text{O}$ mais, en outre, la conjugaison assure une meilleure stabilisation des entités intermédiaires, ce qui facilite la réaction (conformément aux résultats observés). La C-silylation s'effectuera en position 4 si celle-ci est dégagée (cas de la méthylvinylcétone, méthylbuténone, cyclohexène-2 one, carvone, etc.) alors que, si cette position est encombrée (oxyde de mésityle, pulégone) la silylation a lieu aussi en position 2. D'autres raisons (dureté ou mollesse des réactifs en présence par exemple [17]) peuvent intervenir dans l'orientation de la C-silylation; en outre, dans le cas particulier de la β -ionone, la disilylation en 1,4 (et non en 1,2 comme pour l' α -ionone) provient du fait que la position 4 est favorisée par la conjugaison supplémentaire.

Influence de la température

Ce mécanisme permet de comprendre l'influence de la température dans nos réactions.

A 30-40°C le radical silicié (γ) se transforme facilement en dérivé O-silicié d'énolisation, de réduction ou de duplication réductrice selon le processus indiqué par Rühlmann et al. pour des réactions similaires [18], processus que nous avons repris pour expliquer les résultats donnés par $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/THF}$ avec les cétones aliphatiques [8]. De plus le dianion (β), défavorisé du fait de la transformation rapide de (α) en (γ), donnera, s'il se forme, divers produits vu sa très grande réactivité. Dans ces conditions la C-silylation sera donc défavorisée.

A 0-10°C on peut admettre que (δ) se formera très facilement, soit à partir de (γ) qui donnera moins de dismutation ou de duplication réductrice du fait de l'abaissement de la température, soit à partir de (β) qui donnera moins de réactions diverses.

En outre le carbanion (δ), si l'on opère à 0-10°C, donnera plus facilement la C-silylation que la duplication réductrice: nous avons déjà noté avec $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ (action sur la phorone) que la duplication réductrice était défavorisée en abaissant la température [5].

Pour toutes ces raisons, la C-silylation est donc favorisée à 0-10°C.

Si l'on diminue encore la température (−40 à −20°C), la formation de l'anion-radical devenant beaucoup plus difficile (peut-être, aussi, parce que le "décapage" du lithium se fait mal), la réactivité décroît fortement. Le passage de (γ) à (δ) est plus difficile car le milieu est moins riche en électrons et (γ) peut alors se dupliquer: ceci expliquerait pourquoi avec l'acétone nous avons observé, à basse température (−40 à −20°C) une remontée du pourcentage du dérivé de duplication réductrice, par rapport au dérivé C-silicié.

Comparaison des systèmes $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ et $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$

Si l'on compare, dans le cas des cétones saturées ou α -éthyléniques dont l'enchaînement $\text{—C}=\overset{\overset{1}{\text{C}}}{\underset{\underset{4}{\text{C}}}{\text{C}}}-\overset{\overset{1}{\text{C}}}{\underset{\underset{2}{\text{C}}}{\text{C}}}=\text{O}$ n'est pas conjugué avec un autre groupe, le comportement de $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ et de $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$, nous admettons, dans les deux cas, la formation d'un anion silicié.

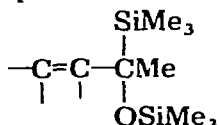
Il reste donc à préciser pourquoi, dans ces réactions, Li/THF permet la

C-silylation alors qu'avec Mg/HMPT elle n'a pas lieu: ceci peut s'expliquer par des considérations de température d'une part et par le rôle du solvant d'autre part.

En effet, avec Mg/HMPT les réactions sont effectuées à température variant de 40 à 100°C selon les cas ce qui, nous l'avons vu, favorise la duplication réductrice; l'HMPT étant un solvant énoisant [19,20] et donneur de protons [21] pourra favoriser la formation de l'énoxy- et alcoxysilanes correspondants.

Remarques. (a) Bien que peu d'essais aient été effectués avec Na, il semble que, indépendamment de l'orientation, la réaction soit beaucoup plus lente; les motifs de cette différence de réactivité, dans lesquels des raisons techniques (différence de granulation par exemple) peuvent intervenir, n'ont pas été étudiés; toutefois malgré son électropositivité plus élevée il a déjà été montré à plusieurs reprises [22] que le sodium, dans le THF, cède moins facilement des électrons que le lithium.

(b) Nous n'avons pas discuté de la formation des hydrocarbures siliciés; lors de l'hydrolyse de

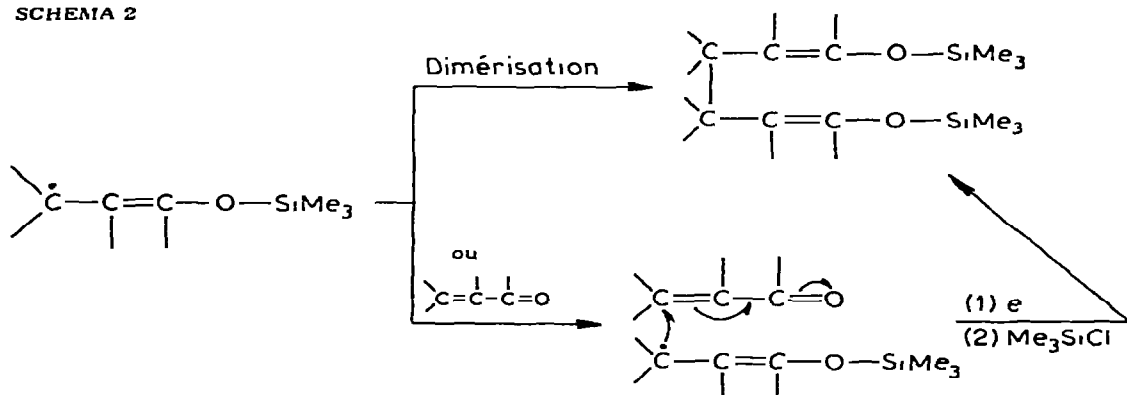


tion si l'hydrolyse s'effectue en premier, est favorisée car elle conduit à un diène conjugué silicié en position vinylique.

(c) Nous n'avons pas repris le mécanisme concernant l'orientation des réactions effectuées avec $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ (C-silylation préférentielle ou duplication réductrice) selon que l'enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ est conjugué ou non avec un autre groupe [7, 24]. Une autre interprétation peut être proposée:

la duplication réductrice ne pourrait s'effectuer qu'à partir du radical silicié (Schéma 2).

SCHEMA 2



L'anion silicé (δ) évoluerait, par contre, vers le produit de C-silylation en présence de chlorosilane. Cette hypothèse rend compte des résultats: en effet pour que (δ) (et par suite le dérivé C-silicié) se forme il sera nécessaire qu'il soit suffisamment stabilisé et donc que l'enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ soit conjugué avec un autre groupe. Dans le cas contraire (δ) ne pourra se former et il y aura dimérisation du radical.

Cette interprétation a l'avantage d'être plus simple que celle précédemment retenue [7, 24].

4. Partie expérimentale

A. Mode opératoire

Dans tous les cas, nous opérons comme suit: dans un ballon de Grignard de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 300 ml de THF anhydre, 0.44 mole de lithium finement granulé et 0.5 mole de triméthylchlorosilane.

Le milieu réactionnel étant refroidi vers 0°C, nous ajoutons, goutte à goutte et avec agitation, 0.2 mole de cétone fraîchement distillée.

La réaction est généralement exothermique et la vitesse d'addition de la cétone est réglée de façon à maintenir la température au dessous de 10°C.

Au fur et à mesure que le lithium disparaît, le milieu se trouble progressivement par la précipitation du chlorure de lithium.

L'addition terminée, nous maintenons l'agitation 2 à 15 heures supplémentaires selon les cas afin de parfaire la réaction, tout en laissant le milieu réactionnel revenir à température ambiante.

Le chlorure de lithium et éventuellement le lithium restant sont alors filtrés. Le solvant et le reste de Me_3SiCl sont éliminés par distillation. Après une nouvelle filtration (du chlorure de lithium qui s'est déposé), nous séparons par distillation fractionnée les produits de la réaction.

Remarques. (a) Toutes les cétones utilisées sont commerciales à l'exception de la méthyl-6 cyclohexène-2 one préparée selon la méthode de Stork et White [23] qui conduit à un mélange de méthyl-2 cyclohexanone et méthyl-6 cyclohexène-2 one en proportions respectives de 75 et 25%, avec un rendement global de 65%. C'est ce mélange qui a été utilisé pour la C-silylation, la cétone XXIII, siliciée en β du carbonyle, ayant pu être séparée à l'état pur sans difficulté, la C-silylation de la méthylcyclohexanone ne s'effectuant pas en quantité importante.

(b) Durée de la réaction: la plupart des réactions sont rapides et nécessitent à peine 1 à 2 h d'agitation supplémentaire après l'addition de la cétone qui dure environ 1 h. Dans le cas de l'isophorone et de la pulégone, la réaction est un peu plus lente et nous avons maintenu l'agitation pendant 15 h supplémentaires après la fin de l'addition.

(c) Rôle de la température: comme nous l'avons déjà signalé, la température du milieu réactionnel joue un rôle très important dans nos réactions. Le fait d'opérer entre 0 et 10°C nous a permis d'améliorer considérablement nos résultats dans le sens de la C-silylation et parallèlement de minimiser les réactions secondaires, notamment la duplication réductrice accompagnée de O-silylation. Nous rapportons dans le Tableau 3 quelques cas observés en faisant varier la température, toutes choses égales par ailleurs.

Il ressort du Tableau 3 que les meilleurs rendements en C-silylation sont obtenus dans la zone de température comprise entre 0 et 10°C.

Signalons que quelques essais effectués à température plus basse (−40 à −20°C) n'ont pas permis d'améliorer ces résultats, ainsi l'acétone conduit à

TABEAU 3
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Produit de départ	Température du milieu réactionnel (°C)	Rdt. (%) en produit de C-silylation	Rdt. (%) en produit de duplication
Diéthylcétone	25-55 0-10	15 25	15 10-13
Méthylbuténone	25-50 0-10	30-43 73	33-20 traces?
Oxyde de mésityle	25-60 0-10	0 71	83 (C ₁₂ H ₂₀ O)* 0
Carvone	25-55 0-10	25 67	~40 traces?

plus de produit de duplication que de produit de C-silylation et la carvone ne conduit plus qu'à 26% de produit de C-silylation.

(d) Rôle de la quantité de solvant: sans préjuger de l'importance relative des facteurs propres au solvant (basicité, solvation, etc.), nous pensons que la quantité totale de THF a un effet dans l'évolution de la réaction; en particulier une quantité trop faible de THF défavorise la C-silylation. Ainsi, avec 0.2 mole de méthylvinylcétone la réaction effectuée à 0-10°C avec 36 ml de THF ne donne pratiquement pas de produit de C-silylation attendu.

On peut travailler sur de grosses quantités de produits à condition de respecter les proportions de réactifs prévus dans le mode opératoire.

B. Hydrolyse

Les produits de la réaction, alcoxy- ou énoxysilanes, s'hydrolysent aisément en milieu acide homogène.

Dans un bécher, on dissout le produit dans un mélange Et₂O/EtOH ou Et₂O/MeOH. On y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Dans la plupart des cas, l'hydrolyse est complète au bout de 10 min à 1 h.

Remarques. (a) Les énoxysilanes $RR'C=C(OSiMe_3)R''$ et $Me_3Si-\dot{C}-C=C(R)OSiMe_3$ conduisent quasi quantitativement aux cétones correspondantes $RR'CHC(=O)R''$ et $Me_3Si\dot{C}CHC(=O)R$.

(b) Les alcoxysilanes saturés: $RCH(OSiMe_3)R'$ et $RC(SiMe_3)(OSiMe_3)R'$ conduisent de même aux alcools correspondants $RCH(OH)R'$ et $RC(OH)(SiMe_3)R'$.

(c) Certains alcoxysilanes α-éthyléniques de formule $>C=\dot{C}C(SiMe_3)-(OSiMe_3)C(H)<$ ne conduisent pas à l'alcool correspondant comme on pourrait s'y attendre, mais au diène conjugué silicié correspondant: $>C=\dot{C}C(SiMe_3)=C<$ C'est le cas de: XVII, XXX et XXXIII. Dans ce cas l'hydrolyse est assez lente et nécessite environ 15 h de chauffage au reflux.

C. Identification des produits

La plupart des produits décrits ici ont été identifiés par voie physico-chimique (RMN, IR, spectrométrie de masse) et par microanalyse.

(suite à la p. 166)

* Duplication accompagnée de déshydratation (formule non élucidée)

TABLEAU 4
DONNÉES SPECTRALES ET MICROANALYSES DES COMPOSES II-IV, VI, VII et X

Composé ¹	Eb. (°C/mmHg)	Si (%) Trouvé (calc.)	IR (cm ⁻¹)	RMN (ppm)
II	103/40	24.30 (24.18)	$\nu(\text{C}-\text{OSiMe}_3)$ 1060	1Q à 1.76 (4H, 2CH ₂); 1T à 0.95 (6H, 2Me); 2S à 0.1 et 0.2 (18H, 2SiMe ₃)
III	120/26	22.57 (22.76)	$\nu(\text{C}-\text{OSiMe}_3)$ 1080	1S à 1.44 (3H, Me); 1S à 1 (9H; t-Bu); 2S à 0.22 et 0.19 (18H, 2SiMe ₃)
IV	84/30	17.44 (17.60)	$\nu(\text{C}-\text{OSiMe}_3)$ 1065	massif de 1.3 à 2.4 (10H, les protons du cycle); 2S à 0.10 et 0.20 (18H, 2SiMe ₃)
VI	120/6		$\nu(\text{C}-\text{OSiMe}_3)$ 1070	
VIII	80/28		$\nu(\text{OH})$ 3640-2300 pas très intense	
X	96/30		$\nu(\text{OH})$ 3610-3200	massif de 1.1 à 2.1 (10H, les protons du cycle); 1S vers 1.3 (1H, OH); 1S à - 0.06 (9H, SiMe ₃)

TABLEAU 6
DONNEES SPECTRALES ET MICROANALYSES DES PRODUITS DE SILYLATION DE CETONES α -ETHYLENIQUES

Composé	Eb. (°C/mmHg)	SI (%) Trouvé (calc.)	IR (cm ⁻¹)	RMN (ppm)
XI	90/30		$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1670	2T enchevêtrés à 4.4 et 4.6 (1H, éthylénique); 2D vers 1.72 et 1.83 (3H, Me); 2D à 1.3 (2H, CH ₂); 2S dédoublés à 0.22 et 0.08 (18H, 2SiMe ₃) ^b
XII	69/26	19.85 (19.44)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1728	1T à 2.12 (2H, CH ₂ C(=O)); 1S à 1.82 (3H, Me); 1T à 0.48 (2H, CH ₂ Si≡); 1S à -0.22 (9H, SiMe ₃)
XIII	106/32		$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1680	1S à 1.75 (3H, MeC(=C<)OSi≡); 1S à 1.6 (3H, MeC(=C<)C-); 1S à 1.4 (2H, CH ₂); et 2S à 0.18 et 0.04 (18H, 2SiMe ₃)
XIV	83/38		$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1720	1M vers 2.4 (1H, >CHC(=O)); 1S à 1.96 (3H, MeC(=O)); 1D à 1 (3H, MeCC(=O)); 1M vers 0.5 (2H, CH ₂ Si≡); 1S à -0.1 (9H, SiMe ₃)
XV	104/38 ^a	22.98 (22.95)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1670	Signal large ^c vers 4.08 (1H, éthylénique); 1S vers 1.8 (3H, MeC(=C<)); 1S vers 1.1 (6H, Me ₂ CSi≡); 2S vers 0.2 et -0.02 (18H, 2SiMe ₃) ^d
XVI	82/35		$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720	1S à 2.25 (2H, CH ₂ C(=O)); 1S à 2.03 (3H, MeC(=O)); 1S à 1 (6H, Me ₂ CSi≡); 1S à 0.0 (9H, SiMe ₃)
XVII	96/38 ^a	22.95 (23.33)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1670; bandes d'absorption à 1070 et 1060	Signal très large ^d vers 5 (1H éthylénique); 2S (dédoublés) vers 1.70 à 1.74 (6H, Me ₂ C=C<); 1S vers 1.3 (3H, MeC(=O)); 2S à 0.05 et -0.08 (18H, 2SiMe ₃)
XVIII			$\nu(\text{OH})$ 3600-3100	
XIX	55/25		$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640 et 1590	1 massif large (couplages allyliques) vers 6.15 (1H, >C=C(H)-C=C<); 2 massifs larges à l'allure de quadruplets à 5.1 et 4.9 (2H, CH ₂ =CSi≡); 2S à 1.98 et 1.95 (6H, Me ₂ C=C<); 1S à 0.21 (9H, SiMe ₃)
XX			$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1670	
XXI	128/38	16.64 (16.47)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720	1 massif de 0.8 à 2.3 (9H, protons du cycle); 1S à -0.15 (9H, SiMe ₃)
XXII			$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1660	
XXIII	82/0.6		$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720	1 massif de 0.78 à 2.5 avec 1D à 0.88 (11H); 1S à -0.1 (9H, SiMe ₃)

XXIV				$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1660	Signal vers 5,7 ($\text{C}=\text{CH}$)
XXV		13.00 (13.20)	93/2	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720	Signaux de 1.3 à 2.3 (6H, protons du cycle); Signal vers 1 (9H, 3Me); 1S vers -0.1 (9H, SiMe ₃)
XXVI ^f					
XXVII			120/6	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715	Signal large (couplage allylique) vers 4.7 (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); 1 massif de 0.7 à 0.8 (13H); 1S dédoublé vers -0.02 (9H, SiMe ₃) ^g
XXVIII			120/0.6 ^h	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1650	1 massif de 1.5 à 2.3 (7H, protons du cycle); 2S + 1D à 1.2-1.3 et 1.02 (9H, 3Me); 2S à 0.26 et 0.04 (18H, 2SiMe ₃)
XXIX		12.06 (12.38)	94/0.7	$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1650	1 massif de 1.1 à 2.4 (8H, protons du cycle); 1S à 0.95 (9H, 3Me); 1S vers -0.01 (9H, SiMe ₃)
XXX			120/0.6	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720	2S vers 1.78 et 2 (6H, Me ₂ C=C); 1D vers 1 (3H, Me lié au cycle);
XXXI				$\nu(\text{COSiMe}_3)$ 1055	1 massif de 0.8 à 2.8 (7H, protons du cycle); 2S à 0.2 et 0.12 (18H, 2SiMe ₃) ⁱ
XXXII				$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1605 ^j	Signaux de 4.9 à 5.9 (3H, $\text{CH}=\text{CH}$ et $\text{CC}=\text{CHC}$); des signaux 1.6 à 2.5 (8H, MeC=C et les protons du cycle); 1S à 1.48 (3H, MeC(SiMe ₃)OSiMe ₃);
XXXIII		135/3		$\nu(\text{COSiMe}_3)$ 1060	2S à 1 et 1.04 (6H, Me ₂ C=C); 2S à 0.1 et 0.22 (18H, 2SiMe ₃) ^k
XXXV		100/5 et 135/25		$\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Et}})$ Raman: 3020 et 3060 3 bandes d'absorption à $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1674, 1632, 1574	Signaux de 6.2 à 6.3 (5H, protons éthyléniques); signaux de 1 à 2.3 en particulier un signal de Me-allylique (8H); 2S vers 0.8 et 0.9 (6H, Me ₂ C=C); 1S à 0.07 (9H, SiMe ₃)

^a Distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante, type Cadot. ^b Ce spectre montre que XI existe sous les deux formes *cis* et *trans*. ^c 3 couplages allyliques $J = 0.8$ cps. ^d Le spectre montre que la structure proposée existe sous les deux formes *cis* et *trans*, parce que chacun des singulets s'accompagne d'un autre beaucoup plus faible. ^e 6 couplages allyliques $J = 1.2$ cps. ^f Mis en évidence par IR (absence de $\nu(\text{C}=\text{O})$) et surtout par spectrométrie de masse. Pic moléculaire pour $M = 296$ et un pic de masse 223 ($M - 73$) notamment. ^g Le singulet dédoublé suggère l'existence de deux isomères; en CPV (colonnes silicones SE 30 (10%)) on observe un pic avec épaulement, ce que laisse également penser à deux isomères. Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $M = 224$. ^h Nous n'avons pas tenté de séparer XXVIII de son isomère de position (XXX) par distillation comme nous l'avons fait pour XV et XVII. Nous les avons séparés par chromatographie préparative (colonnes silicones SE 30). Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $M = 298$ et le pic de masse 225 ($M - 73$) notamment. ⁱ Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $M = 298$ et un pic de masse 225 ($M - 73$) entre autres. ^j Spectrométrie de masse: pic moléculaire: $M = 208$. ^k Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $M = 338$ et pic de masse 265 ($M - 73$). ^l Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $M = 248$.

Les spectres RMN ont été effectués en solution dans CCl_4 avec le chloroforme $\delta = 7.27$ ppm, comme référence interne. Nous utiliserons, pour décrire ces spectres, les abréviations suivantes: S, singulet; D, doublet; T, triplet; Q, quadruplet et M, multiplet. Les déplacements chimiques (δ (ppm)) se rapportent au centre du signal.

Les signaux attribués à des groupes Me concernent toujours des groupes Me non liés au silicium, le déplacement chimique des groupes SiMe_3 étant donné à part.

IR: tous les produits siliciés possèdent en IR les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe_3 vers 1250 , 840 et 755 cm^{-1} sur lesquelles nous ne reviendrons pas.

La pureté de nos produits a été vérifiée par chromatographie analytique en phase gazeuse (colonnes silicones SE 30 à 10% ou carbowax 20 M à 10% sur Chromosorb P).

Les dérivés III, XXV, XXVIII, XXX, XXXIII et XXXV ont été séparés à l'état pur par chromatographie préparative (mêmes colonnes que celles utilisées en chromatographie analytique).

Les dérivés I, V et VII déjà connus [9] ont été identifiés par comparaison avec des échantillons de référence.

Les données spectrales et les microanalyses des composés II-IV, VI, VIII et X sont rassemblées dans le Tableau 4 et celles des produits de silylation de cétones α -éthyléniques dans le Tableau 5. Les produits XXXVI à XLI sont déjà connus [5-7].

Pour le composé II on trouve en spectrométrie de masse le pic moléculaire très faible ($M = 232$) et un pic de masse très intense ($159 = M - 73$).

Remarque. Les mélanges d'alcoxy- et énoxysilanes ont été identifiés par voie chimique: l'hydrolyse acide en milieu homogène (MeOH/HCl) du mélange conduit à deux produits identifiés à l'alcool et à la cétone bien connus dans tous les cas.

La composition du mélange est donnée par CPV ou par dosage en RMN.

Conclusions

Ce travail met en évidence les propriétés remarquables du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ comme agent de C-silylation: non seulement il est largement équivalent au système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ ainsi que nous l'avons montré avec la benzalacétone et la β -ionone, mais en outre il a permis de réaliser, pour la première fois, la C-silylation de cétones saturées ou α -éthyléniques dont l'enchaînement $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ n'est pas conjugué avec un autre groupe.

Il nous paraît intéressant de poursuivre l'étude des propriétés du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ dans des domaines où la C-silylation directe, au moyen d'un métal et d'un chlorosilane, n'a pu être réalisée jusqu'ici.

Ces résultats joints à ceux que nous avons déjà obtenus avec d'autres composés fonctionnels en série saturée ou α -éthylénique [11, 12] sont très encourageants; dans la mesure où ils pourraient être généralisés, nous disposerions de méthodes simples et rapides de fixation de silicium sur tous les composés fonctionnels.

Remerciements

Nous exprimons notre gratitude aux Professeurs I.D.R. Stevens, (Département de Chimie Organique de l'Université de Southampton, (G.B.)), et E.C. Ashby (Georgia Institute of Technology Atlanta (U.S.A.)) ainsi qu'au Dr. R. Lapouyade pour les fructueuses discussions que nous avons eues au sujet de l'interprétation de nos résultats.

La plupart des spectres RMN ont été effectués par M. Pétraud (Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Bordeaux I) que nous tenons à remercier.

Bibliographie

- 1 R. Calas, C. Biran, J. Dunogués et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 269 (1969) 412.
- 2 R. Calas, J. Dunogués, C. Biran et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 20 (1969) P22.
- 3 R. Calas, J. Dunogués, J.-P. Pillot, C. Biran et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 43.
- 4 R. Calas et J. Dunogués, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 270 (1970) 855.
- 5 R. Calas, J. Dunogués et M. Bolourtchian, J. Organometal. Chem., 26 (1971) 195.
- 6 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunogués et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 269.
- 7 J. Dunogués, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 57 (1973) 55.
- 8 R. Calas, J. Dunogués, C. Biran et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 267 (1968) 494.
- 9 J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 49 (1973) C9.
- 10 R. Calas, J. Dunogués, A. Ekouya, G. Mèrault et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 65 (1974) C4.
- 11 J. Dunogués, A. Ekouya, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem., 66 (1974) C36.
- 12 J. Dunogués, A. Ekouya, R. Calas, J.-P. Picard et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 66 (1974) C39.
- 13 V. Bázant, V. Chvalovsky et J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Academic Press, New-York and London, 1965, vol. 2, part 1.
- 14 L.H. Sommer et N.S. Marans, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 1935.
- 15 R.J. Fessenden, K. Seeler et M. Dagan, J. Org. Chem., 31 (1966) 2483.
- 16 C. Pillot (Equipe J. Golé), Thèse, Lyon, 1973.
- 17 O. Eisenstein, J.-M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 274 (1972) 1310.
- 18 K. Rühlmann, A. Sitzka et C. Michael, Chem. Ber., 101 (1968) 285.
- 19 (a) J. Fauvarque et J.-F. Fauvarque, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 263 (1966) 488;
(b) J.-P. Boisset, J. Boyer et J. Rouzaud, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 263 (1966) 1253.
- 20 H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 791.
- 21 H. Normant, T. Cuvigny et G.J. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 1605.
- 22 (a) T. Moeller, Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1952, p. 296;
(b) T.E. Hogen-Esch et J. Smid, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 307;
(c) D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, J. Org. Chem., 33 (1968) 1975.
- 23 G. Stork et W.N. White, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 4604.
- 24 M. Bolourtchian, P. Bourgeois, J. Dunogués, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem., 43 (1972) 139.