

CATALYSE HETEROGENE EN PRESENCE DE SELS ET SANS SOLVANT

II *. HYDROSILYLATION D'ALDEHYDES ET DE CETONES SATURES ET α,β ETHYLENIQUES

J. BOYER, R.J.P. CORRIU *, R. PERZ et C. REYE

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de recherche associée au C.N.R.S., No. 554,
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060
 Montpellier Cedex (France)*

(Reçu le 8 décembre 1978)

Summary

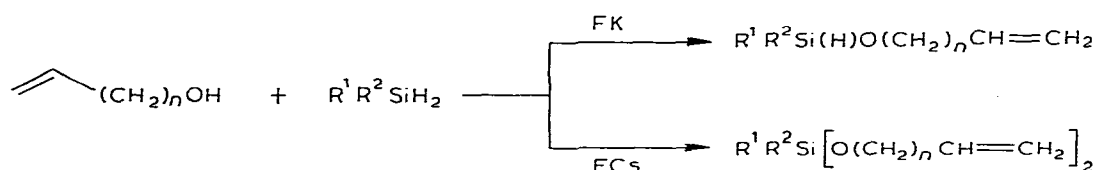
Hydrosilylation of saturated and α,β -unsaturated carbonyl compounds by heterogeneous catalysis without solvent and in the presence of salts (HCO_2K , $o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$, FK, FCs) was carried out with good yields. FCs is a very efficient salt for hydrosilylation of aldehydes and ketones: for instance $\alpha\text{-NpSiH}_3$ reacts quantitatively at room temperature with PhCOPh giving $\alpha\text{-NpSi}(\text{OCHPh}_2)_3$. With α,β -unsaturated ketones FCs leads to 1,2-addition. It allows the isomerization of allylsilyl ethers in silyl enol ethers, providing that the transferring hydrogen is benzylic.

Résumé

L'hydrosilylation de composés carbonylés saturés et α,β insaturés a été effectuée avec de bons rendements par catalyse hétérogène sans solvant en présence de sels (HCO_2K , $o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$, FK, FCs, $\text{FNMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$). FCs s'est révélé un agent très efficace pour l'hydrosilylation des aldéhydes et des cétones: par exemple $\alpha\text{-NpSiH}_3$ réagit quantitativement à température ambiante avec PhCOPh pour donner $\alpha\text{-NpSi}(\text{OCHPh}_2)_3$. En ce qui concerne les cétones α,β insaturées, FCs provoque essentiellement l'addition 1,2. Il permet l'isomérisation des éthers silylés allyliques en éthers d'énol silylés. Néanmoins cette isomérisation n'est pas générale. Elle n'est possible que dans le cas où l'hydrogène transféré est benzylique.

* Pour partie I voir réf. 2.

Au cours de nos précédents travaux, nous avons montré que l'alcoolyse de silanes se faisait de façon aisée d'une part en milieu propionate de dodecyl-ammonium fondu [1] (catalyse homogène) et surtout en présence de sels et sans solvant [2] (catalyse hétérogène). Cette dernière méthode d'hydrosilylation est apparue au moins aussi sélective que la catalyse homogène par les complexes du rhodium [3,4a] et plus sélective que la catalyse hétérogène [5]. En effet, il nous a toujours été possible de trouver des conditions expérimentales donnant exclusivement soit le mono- soit le dialkoxysilane à partir d'alcool et de silane en changeant différents paramètres: nature du sel, température, rapport (silane/alcool). En outre la sélectivité est encore plus significative dans le cas des alcools insaturés: il est possible de silyler la fonction alcool sans toucher à la double liaison carbone-carbone ce qui n'est pas possible avec les autres types de catalyse [3,4].



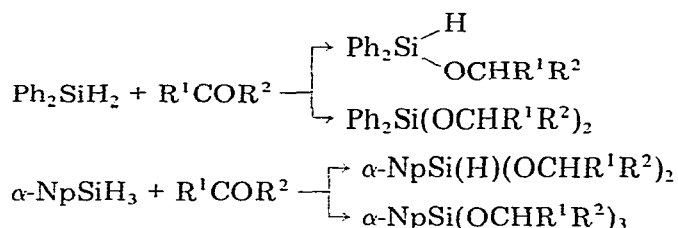
Nous nous sommes donc proposé d'étudier dans ces mêmes conditions (catalyse hétérogène par des sels sans solvant) l'hydrosilylation de composés carbonylés. Notre méthode étant particulièrement commode, l'hydrosilylation de composés carbonylés par cette voie nous a semblé pouvoir être un moyen avantageux de réduction de ces composés.

Résultats et discussion

Hydrosilylation de cétones et d'aldéhydes

L'hydrosilylation de composés carbonylés a été effectuée par différents systèmes catalytiques tels que la lumière UV [6], les halogénures métalliques (NiCl_2 [7], ZnCl_2 [8,9]), BF_3 [10], H_2PtCl_6 [11], Ni Raney [12], $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ [13]).

Nous avons étudié l'hydrosilylation de différents cétones et aldéhydes (heptanal, cyclohexanone, acétophénone, benzophénone) par Ph_2SiH_2 (Tableau 1) et $\alpha\text{-NpSiH}_3$ (Tableau 2) en présence de sels (HCO_2K , $o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$, FK, FCs, $\text{F}^- \cdot \text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$) sans solvant. Selon les conditions expérimentales nous avons obtenu les mono- ou les polyalkoxysilanes.



Au cours d'un précédent travail [2] nous avons observé l'ordre suivant

TABLEAU 1

HYDROSILYLATION D'ALDEHYDES ET DE CETONES PAR Ph_2SiH_2 CATALYSEE PAR DES SELS ^a
(% CPV)

Sel	Aldéhyde ou cétone	Conditions	Ph_2SiHOR (%)	$\text{Ph}_2\text{Si(OR)}_2$ (%)
HCO_2K	Cyclohexanone	(1 eq.) 24 h, 100°C	70	0
	PhCOCH_3	(1 eq.) 4 h, 180°C	25	0
<i>o</i> - $\text{Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$	Heptanal	(1 eq.) 3.5 h, 140°C	60	0
FK	Heptanal	(1 eq.) 6 h, 100°C	50	0
FK	PhCOCH_3	(1 eq.) 4 h, 100°C	40	0
FK	PhCOPh	(1 eq.) 24 h, 100°C	30	0
FK	PhCOPh	(2 eq.) 13 h, 150°C	0	30
FK	Cyclohexanone	(1 eq.) 15 h, 100°C	70	0
FCs	Heptanal	(2 eq.) 3 min, 25°C	0	100
FCs	PhCOCH_3	(2 eq.) 5 min, 25°C	0	85
FCs	PhCOPh	(2 eq.) 30 min, 25°C	0	100
FCs	Cyclohexanone	(2 eq.) 15 min, 25°C	0	90
$\text{F}^-\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$	PhCOCH_3	(2 eq.) 5 min, 25°C	0	90
$\text{F}^-\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$	PhCOPh	(2 eq.) 5 min, 25°C	0	95
$\text{F}^-\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$	Cyclohexanone	(2 eq.) 10 min, 25°C	0	85

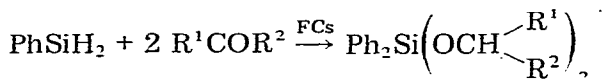
^a 1 g de sel/gramme de silane.

d'efficacité des sels comme catalyseur de la réaction de silylation des alcools:

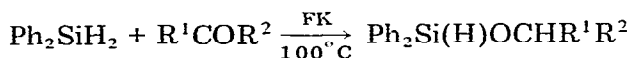
$\text{HCO}_2\text{K} < o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2 < \text{FK} < \text{FCs}$.

Comme le montrent les Tableaux 1 et 2 nous retrouvons ce même ordre. FCs et $\text{F}^-\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$ sont des catalyseurs particulièrement efficaces de cette réaction. Notons que FCs produit commercial est d'un emploi beaucoup plus aisé que $\text{F}^-\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}$ qu'il faut préparer et longuement deshydrater.

En présence de FCs, l'hydrosilylation par Ph_2SiH_2 des différents types de cétones et aldéhydes (cyclique, aliphatique, et aromatique) se fait très rapidement à température ambiante en ne donnant que le dialkoxysilane avec d'excellents rendements.



Par contre en utilisant FK comme catalyseur nous avons pu trouver des conditions expérimentales ne conduisant qu'au monoalkoxysilane, mais avec de plus faibles rendements (Tableau 1).



Signalons la très grande aptitude de réduction de $\alpha\text{-NpSiH}_3$ (Tableau 2) qui provoque la trisubstitution en présence de FCs. Par exemple un mélange de $\alpha\text{-NpSiH}_3$ et d'acétophénone [$\alpha\text{-NpSiH}_3$]/[PhCOCH_3] 1/3 agité à température ambiante avec FCs (1 g de sel par gramme de silane) donne lieu à une réaction exothermique. L'hydrosilylation est complète en quelques minutes. On obtient dans un rendement quantitatif uniquement le trialcoxysilane.

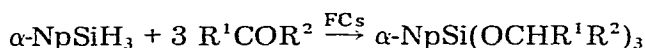


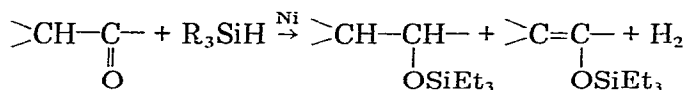
TABLEAU 2

HYDROSILYLATION D'ALDEHYDES ET DE CETONES PAR α -NAPHTYLSILANE EN PRESENCE DE SELS ^a (% CPV)

Sel	Aldéhyde ou cétone		Conditions	α -NpSiH ₂ OR (%)	α -NpSiH(OR) ₂ (%)	α -NpSi(OR) ₃ (%)
HCO ₂ K	PhCOCH ₃	(3 eq.)	4 h, 100°C	0	50	0
HCO ₂ K	Cyclohexanone	(3 eq.)	18 h, 100°C	0	60	0
FK	PhCOCH ₃	(3 eq.)	4 h, 100°C	0	80	0
FCs	Cyclohexanone	(3 eq.)	3 min, 25°C	0	0	85
FCs	Heptanal	(3 eq.)	3 min, 25°C	0	0	80
FCs	PhCOCH ₃	(3 eq.)	5 min, 25°C	0	0	85
FCs	PhCOPh	(3 eq.)	5 min, 50°C	0	0	90

^a 1 g de sel par gramme de silane.

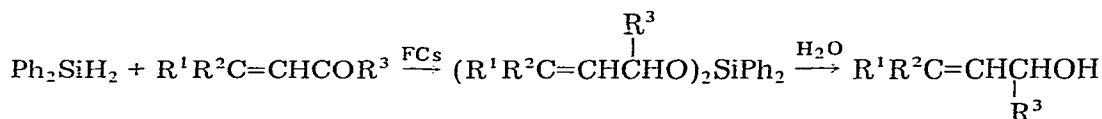
Il est à noter que nous n'avons jamais observé de formation d'éther d'énol silylé au cours de nos réactions alors qu'il en a toujours été observé au cours de la réaction de cétone ou d'aldéhyde avec des hydrogénosilanes en présence de Ni [12].



Hydrosilylation de cétones et d'aldéhydes α,β insaturés

Nous avons étudié l'hydrosilylation de cétones et aldéhydes α,β insaturés par Ph₂SiH₂ en présence de sels (Tableau 3). Cette réaction se fait avec un assez bon rendement et dans des conditions douces en présence de FCs.

Les produits obtenus après hydrolyse (mélange acétone, HCl 10%) ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse à partir des produits authentiques: alcools allyliques (addition 1,2), cétones saturées (addition 1,4), alcools saturés (réduction totale). En présence de FCs nous avons observé essentiellement le produit provenant de l'addition 1,2 de l'hydrogénosilane sur le composé carbonylé correspondant.



Ceci est assez remarquable surtout dans le cas de la benzalacétophénone: en effet cette cétone est réduite à 100% en 1,4 par AlLiH₄ [14]. De plus nous avons encore obtenu 10% de réduction 1,4 par réaction de cette même cétone avec HAl-i-Bu₂ connu pour être un réactif particulièrement efficace pour la réduction en 1,2 de cétones α,β éthyléniques (par exemple 100% de réduction 1,2 avec la cyclohexénone et la benzalacétone [15]).

La réduction en 1,2 du cinnamaldehyde par hydrosilylation avec Et₃SiH avait déjà été observée en présence de FCs en solvant acétonitrile [16]. Par contre la réduction de ce même aldéhyde conduit à l'aldéhyde saturé correspondant (addition 1,4) en présence d'acide hexachloroplatinique H₂PtCl₆ [11b].

TABLEAU 3

REDUCTION DE COMPOSES CARBONYLES α,β INSATURES PAR HYDROSILYLATION
(Ph_2SiH_2) CATALYSEE PAR DES SELS ^a

Composé carbonylé	Sel	Conditions	Rendement total après hydrolyse (%)	Proportion (%) des produits de réduction après hydrolyse		
				1,2	1,4	Réduction totale
$\text{PhCH=CHC}(=\text{O})\text{H}$	HCO_2K	24 h, 180°C	85	100	0	0
$\text{PhCH=CHC}(=\text{O})\text{H}$	FK	18 h, 180°C	65	100	0	0
$\text{PhCH=CHC}(=\text{O})\text{H}$	$o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$	18 h, 180°C	65	100	0	0
$\text{PhCH=CHC}(=\text{O})\text{H}$	FCs	3 min, 25°C	100	100	0	0
PhCH=CHCOCH_3	FCs	30 min, 25°C	60	100	0	0
PhCH=CHCOPh	FCs	1 h, 0°C	95	95	5	0
Cyclohexénone	$o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$	1.5 h, 140°C	70	65	0	35
Cyclohexénone	FCs	3 min, 25°C	65	60	10	30

^a 1 g de sel par gramme de silane, silane/composé carbonylé 0.5/1. Rendement calculé après hydrolyse.

En présence de catalyseurs au Ni ou au Pd le triéthylsilane s'additionne en 1,4 de façon très nettement majoritaire sur des aldéhydes α,β éthyléniques [17].

Avec $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ [13], l'hydrosilylation de composés carbonylés α,β insaturés donne le produit d'addition 1,4 uniquement dans le cas de monohydrogénosilane et un mélange de produits d'addition 1,4 et 1,2 quand on utilise les dihydrogénosilanes. Par exemple, Ojima a obtenu par hydrosilylation de la benzalacétone par le diéthylsilane en présence de $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ un mélange de produit d'addition 1,4 et 1,2, la proportion des produits d'addition 1,4 et 1,2 dépendant de la température de la réaction. Il a observé qu'une élévation de température favorise le produit d'addition 1,4.

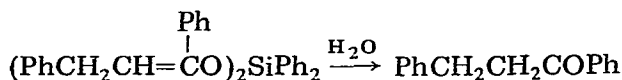
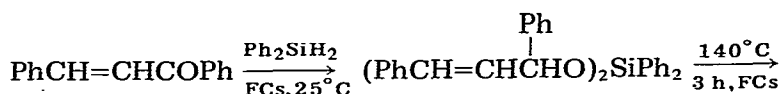
Nous avons d'ailleurs observé que l'addition de Ph_2SiH_2 sur la benzalacétophénone se fait thermiquement, sans catalyseur, à 220°C en 4 h en donnant 90% de produit d'addition 1,4.

FCs apparait donc être un catalyseur sélectif et intéressant permettant l'addition 1,2 d'hydrogénosilanes sur les cétones α,β insaturées.

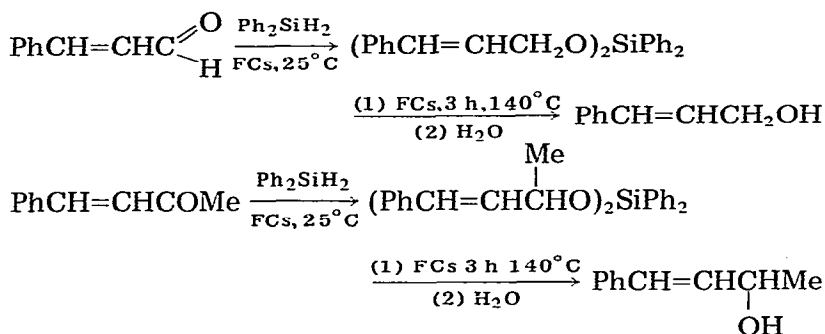
Isomérisation d'éthers silylés allyliques

Nous avons essayé de voir s'il était possible d'isomériser sur FCs des éthers silylés allyliques en éther d'énol silylés donnant après hydrolyse la cétone ou l'aldéhyde saturé correspondant. A notre connaissance une telle isomérisa-

tion n'a pas encore été signalée dans la littérature. Nous avons observé à partir de la benzalacétophénone une isomérisation totale avec FCs (l'isomérisation ne se fait pas en présence de FK).

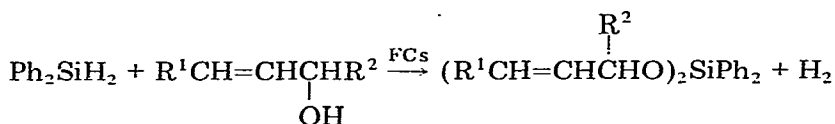


A partir du cinnamaldéhyde et de la benzalacétone nous n'avons pas observé d'isomérisation.



Les produits obtenus ont été identifiés après hydrolyse par chromatographie en phase gazeuse à partir des produits authentiques. Nous avons voulu vérifier ce résultat en étudiant les conditions d'isomérisation conduisant d'un alcool allylique à une cétone ou un aldéhyde saturé.

Pour cela nous avons choisi plusieurs types d'alcools allyliques (Tableau 4) et effectué leur silylation en présence de FCs. Dans tous les cas la réaction est instantanée à température ambiante.



Nous avons ensuite cherché les conditions de température permettant l'isomérisation sur FCs des éthers silylés allyliques en éther d'énol silylés. Les produits d'hydrolyse ont été étudiés et identifiés par chromatographie en phase vapeur à partir des produits authentiques. Comme le montre le Tableau 4 cette isomérisation n'est pas générale.

Elle a lieu uniquement dans les cas où l'hydrogène qui est transféré est benzylique ce qui correspond à la formation de composés carbonylés conjugués avec un noyau aromatique.

En conclusion nous avons mis au point une nouvelle méthode avantageuse d'hydrosilylation de composés carbonylés. FCs est un catalyseur particulièrement efficace de cette réaction. Il permet de réduire sélectivement des cétones α,β éthyléniques en alcools allyliques ce qui est assez remarquable. Nous avons

TABLEAU 4

ISOMERISATION DES ETHERS SILYLES D'ALCOOLS ALLYLIQUES SUR FCs

Alcool	Conditions	Produits d'hydrolyse		
		Alcools inchangés (%)	Cétones	Pourcentage
PhCH=CHCHMe	6 h, 160°C	100	$\text{Ph(CH}_2)_2\text{COMe}$	0
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{PhCH=CHCHPh} \end{array}$	3 h, 140°C	10	$\text{Ph(CH}_2)_2\text{COPh}$	90
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{PhCHCH=CHMe} \end{array}$	7 h, 160°C	60	$\text{PhCO(CH}_2)_2\text{Me}$	40
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{PhCHCH=CH}_2 \end{array}$	5 h, 160°C	10	PhCOEt	90
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	5 h, 160°C	100	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COEt}$	0
Cyclohexenol	6 h, 170°C	100	Cyclohexanone	0

d'autre part pu mettre en évidence la possibilité de transformer par l'intermédiaire de ce sel des allyloxysilanes en éther d'énols siliciés, dans un certain nombre de cas.

Malheureusement cette intéressante réaction d'isomérisation se limite à la migration des hydrogènes benzyliques.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 257; les spectres RMN sur un appareil Varian EM 390 dans le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques sont notés en ppm par rapport au TMS. A côté des δ (ppm), nous indiquons le nombre de protons (nH) correspondant au signal et la nature de ce dernier (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet). Les analyses chromatographiques ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Girdel 75-FH 2 équipé d'une colonne SE 30 à 10% de 1.50 m de long et d'une colonne Carbowax 20M à 10% et de 1.50 m de long. Le gaz vecteur est l'azote et l'appareil est muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Produits de départ

Les hydrogénosilanes ont été préparés selon les méthodes décrites. Les composés carbonylés et les alcools allyliques sont commerciaux excepté ceux dont la préparation est donnée ci-après.

Le phényl-1 butène-1-ol-3 a été préparé par réduction de la benzalacétone par HAl-i-Bu_2 [15]; le phényl-1-butanol-3 par réduction de la phényl-1 butanone-3 par LiAlH_4 ; le diphenyl-1,3 propanol-1 par réduction de la diphenyl-1,3 propanone-1 par LiAlH_4 ; le cyclohexenol par réduction de la cyclohexenone par HAl-i-Bu_2 ; le phényl vinyl méthanol par action du bromure de vinyl magnésium sur le benzaldéhyde; le nonène-1-ol-3 par action du bromure de vinyl mag-

nésium sur l'heptanal; le diphényl-1,3 propène-1-ol-3 [18], la diphényl-1,3 propanone-1 [19], le phényl-1 butène-2-ol-1 [20] selon les méthodes décrites dans la littérature.

Les sels suivants sont commerciaux: HCO_2K , $o\text{-Ph}(\text{CO}_2\text{K})_2$, FK, FCs. Le fluorure de benzyltriméthylammonium a été préparé par neutralisation des solutions aqueuses de l'hydroxyde d'ammonium correspondant avec la quantité stoechiométrique d'acide fluorhydrique. L'eau a été éliminée par traitement à 80°C sous pression réduite dans un pistolet chargé d'anhydride phosphorique.

Hydrosilylation de cétones et aldéhydes

Technique générale. Toutes les hydrosilylations ont été effectuées sous azote. Le mode opératoire suivant sert d'exemple: un mélange de 1.2 g (1 mmol) d'acétophénone, de 0.92 g de diphénysilane (0.5 mmol) et de 1 g de FCs sont mis dans un Schlenk sous azote à température ambiante. L'hydrosilylation se fait rapidement avec élévation de la température. Le mélange réactionnel est repris dans de l'éther anhydre, filtré, concentré. Le dialcoxysilane obtenu est purifié par distillation.

Les rendements ont été calculés par chromatographie en phase gazeuse par rapport au silane. Les produits ont été isolés par distillation ou recristallisation et identifiés par RMN, IR et à partir de leur analyse élémentaire.

Hydrosilylation de cétones et aldéhydes α,β insaturés. Les composés carbonylés α,β insaturés ont été hydrosilylés par le même procédé que les composés carbonylés saturés. Les produits d'addition ont été hydrolysés avec un mélange $\text{HCl}(10\%)/\text{acétone}$ pendant 2 h. Les produits obtenus ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse à partir des échantillons de produits authentiques.

Analyse des produits

Alcoolyse du diphénysilane

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{OCHMePh}$: Eb. $170^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$. IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. RMN (δ , ppm): 7.3 (15 H, m), 5.3 (1 H, s), 4.9 (1 H, q), 1.4 (3 H, d). Analyse: trouvée: C, 78.70; H, 6.39; Si, 9.15. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OSi}$ calc.: C, 78.90; H, 6.6; Si, 9.2%.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHMePh})_2$: Eb. $185^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$. RMN (δ , ppm): 7.2 (20 H, m), 4.8 (2 H, q), 1.2 (6 H, t). Analyse: trouvé: C, 79.90; H, 6.42; Si, 6.06. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 79.24; H, 6.60; Si, 6.60%.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{OCHPh}_2$: Eb. $190^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$. IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. RMN (δ , ppm): 7.3 (20 H, m); 5.9 (1 H, s); 5.4 (1 H, s). Analyse: trouvée: C, 81.10; H, 6.12; Si, 7.29. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{OSi}$ calc.: C, 81.96; H, 6.01; Si, 7.65%.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHPh}_2)_2$: Eb. $190^\circ\text{C}/0.25\text{ mmHg}$. RMN (δ , ppm): 7.5 (30 H, m), 5.9 (2 H, s). Analyse: trouvée: C, 83.08; H, 5.78; Si, 4.74. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{OSi}$ calc.: C, 83.21; H, 5.83; Si, 5.10%.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{OC}_6\text{H}_{11}$: Eb. $190^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$. RMN (δ , ppm): 7.40 (10 H, m); 5.40 (1 H, s); 3.7 (1 H, m), 1.4 (10 H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. Analyse: trouvée: C, 76.60; H, 7.25; Si, 10.26. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OSi}$ calc.: C, 76.50; H, 7.7; Si, 10.06%.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$: Eb. $150^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$. RMN (δ , ppm): 7.5 (10 H, m), 3.7 (2 H, m), 1.4 (20 H, m). Analyse: trouvée: C, 75.62; H, 8.67; Si, 7.22.

$C_{24}H_{32}O_2Si$ calc.: C, 75.78; H, 8.42; Si, 7.36%.

$Ph_2Si(H)O(CH_2)_6CH_3$: Eb. $190^\circ C/10$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.35 (10 H, m), 5.35 (1H, s), 3.7 (2 H, t), 1.25 (13 H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2130. Analyse: trouvée: C, 76.75; H, 8.79; Si, 9.45. $C_{19}H_{26}OSi$ calc.: C, 76.50; H, 8.70; Si, 9.40%.

$Ph_2Si[O(CH_2)_6CH_3]_2$: Eb, $207^\circ C/0.7$ mmHg. RMN (δ , ppm): massif centré à 7.4 (10 H), 3.7 (4 H, t), massif centré à 1.2 (26 H). Analyse: trouvée: C, 75.48; H, 9.95; Si, 6.47. $C_{26}H_{36}O_2Si$ calc.: C, 75.80; H, 9.70; Si, 6.80%.

Alcoolyse de l' α naphtylsilane

$\alpha-NpSi(H)(OCHMePh)_2$: Eb. $210^\circ C/0.5$ mmHg. IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2130. RMN (δ , ppm): 7.5 (17 H, m), 5.3 (1 H, t), 4.95 (2 H, q), 1.4 (6 H, m). Analyse: trouvée: C, 78.45; H, 6.57; Si, 6.92. $C_{26}H_{26}O_2Si$ calc.: C, 78.34; H, 6.57; Si, 7.04%.

$\alpha-NpSi(H)(OC_6H_{11})_2$: Eb. $200^\circ C/0.4$ mmHg. IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2160. RMN (δ , ppm): 7.5 (7 H, m), 5.3 (1 H, s), 3.9 (2 H, m), 1.5 (20 H, m). Analyse: trouvée: C, 74.60; H, 8.30; Si, 7.77. $C_{20}H_{30}O_2Si$ calc.: C, 74.5; H, 8.47; Si, 7.90%.

$\alpha-NpSi(OC_6H_{11})_3$: Eb. $180^\circ C/0.2$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.8 (7 H, m), 3.9 (3 H, m), 1.5 (30 H, m). Analyse: trouvée: C, 74.41; H, 8.78; Si, 6.30. $C_{28}H_{40}O_3Si$ calc.: C, 74.33; H, 8.84; Si, 6.1%.

$\alpha-NpSi(O(CH_2)_6CH_3)_3$: Eb. $220^\circ C/0.1$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.8 (7 H, m), 3.7 (6 H, t), 1.3 (39 H, m). Analyse: trouvée: C, 74.41; H, 10.62; Si, 5.43. $C_{31}H_{52}O_3Si$ calc.: C, 74.34; H, 11.18; Si, 5.99%.

$\alpha-NpSi(OCHMePh)_3$: Eb. $200^\circ C/0.1$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.4 (22 H, m), 4.9 (1 H, t), 1.1 (3 H, d). Analyse: trouvée: H, 6.63; Si, 4.97. $C_{34}H_{34}O_3Si$ calc.: H, 6.56; Si, 5.20%.

$\alpha-NpSi(OCHPh_2)_3$: F. $85^\circ C$. RMN (δ , ppm): 5.75 (3 H, s); 7.1 (37 H, s). Analyse: trouvée: C, 83.34; H, 5.54; Si, 4.25. $C_{49}H_{40}O_3Si$ calc.: C, 83.52; H, 5.68; Si, 3.97%.

Bibliographie

- 1 J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, J. Organometal. Chem., 145 (1978) C31.
- 2 J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, J. Organometal. Chem., 157 (1978) 153.
- 3 I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada, dans R. Ugo (Ed.), Aspects of Homogeneous catalysis, Vol. 3, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1977.
- 4 (a) R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, J. Organometal. Chem., 114 (1976) 135; 127 (1977) 7; (b) P.J. Boroni, R.J.P. Corriu et C. Guerin, ibid., 104 (1976) C17.
- 5 W.S. Miller, J.S. Peake et W.H. Nebergall, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 5604; B. Sternbach et A.G. MacDiarmid, ibid., 81 (1959) 5109; V.O. Reikhsfel'd et V.A. Prokhorova, Zhur. Obsheh. Khim., 31 (1961) 2613; Chem. Abstr., 56 (1962) 11609h.
- 6 R. Calas et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. Paris, 245 (1957) 906; C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London, 1960, p. 213.
- 7 N.E. Glushkova et N.P. Kharitorov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., (1967) 88.
- 8 R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre, C.R. Acad. Sci. Paris, 251 (1960) 2987.
- 9 I.I. Lapkin, T.N. Povarnitsyna, Zhur. Obsheh. Khim., 38 (1968) 643.
- 10 M.P. Doyle, Ch.T. West, S.S. Donnelly et Ch.C. McOske, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 129.
- 11 (a) S.I. Sadijkh-Zade et A.D. Petrov, Zhur. Obsheh. Khim., 29 (1959) 3194; (b) Dokl. Akad. Nauk SSSR, 121 (1958) 119.
- 12 E. Frainnet, Pure Appl. Chem., 19 (1965) 489.
- 13 I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi et K. Nakatsugawa, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 449.

- 14 C.S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 4509.
- 15 R.J.P. Corriu et C. Guerin, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 165.
- 16 M. Deneux, I.C. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I. Myssof et M.E. Vol'pin, Bul' Soc. Chim. Fr., (1973) 2638.
- 17 R. Bourhis, E. Frainnet et F. Moulines, J. Organometal. Chem., 141 (1977) 157.
- 18 N.L. Tavett et W.N. Moulton, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 5913.
- 19 E.C. Ashby, J.J. Lin et R. Kovar, J. Org. Chem., 41 (1976) 1939.
- 20 D. Seyferth et L.G. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 887.