

## ACTION DU TRIMETHYLCHLOROSILANE SUR L' $\alpha$ -IONONE ET LA $\beta$ -IONONE EN PRESENCE DE MAGNESIUM

RAYMOND CALAS, MOHAMMED BOLOURTCHIAN\*, JACQUES DUNOQUÈS ET NORBERT DUFFAUT (avec la collaboration technique de BERNARD BARBE)

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au C.N.R.S. - Université de Bordeaux I - 33 - Talence - (France)*

(Reçu le 24 juin 1971)

### SUMMARY

In the presence of magnesium and with a basic solvent such as hexamethylphosphoric triamide, trimethylchlorosilane reacts with  $\beta$ -ionone and leads chiefly to the 1,4 disilylated compound which, under hydrolysis gives the ketone,  $\beta$ -silylated with respect to the carbonyl group; corresponding *O*-silylated pinacol is formed here in small amount. In the same conditions  $\alpha$ -ionone gives almost quantitatively the *O*-silylated pinacol. The duplicated derivatives obtained undergo easily pinacolic transposition by acid hydrolysis. The results with  $\beta$ -ionone are therefore a new application of our Si-C bonding synthesis.

### RÉSUMÉ

En présence de magnésium et au sein d'un solvant basique tel que l'hexaméthylphosphorotriamide, le triméthylchlorosilane réagit sur la  $\beta$ -ionone en donnant essentiellement le dérivé de disilylation en 1,4 du système conjugué, qui, à l'hydrolyse, conduit à la cétone siliciée en  $\beta$  du groupe carbonyle; le dérivé disilicié du pinacol correspondant se forme en faible quantité. Dans les mêmes conditions l' $\alpha$ -ionone conduit presque quantitativement au dérivé silicié du pinacol. Les dérivés de duplication obtenus subissent aisément, après hydrolyse acide, une transposition pinacolique. Dans le cas de la  $\beta$ -ionone nous avons donc réalisé une nouvelle application de notre méthode de création de la liaison Si-C.

---

### INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs, nous avons montré que le triméthylchlorosilane réagissait en présence de magnésium sur divers aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyl-

---

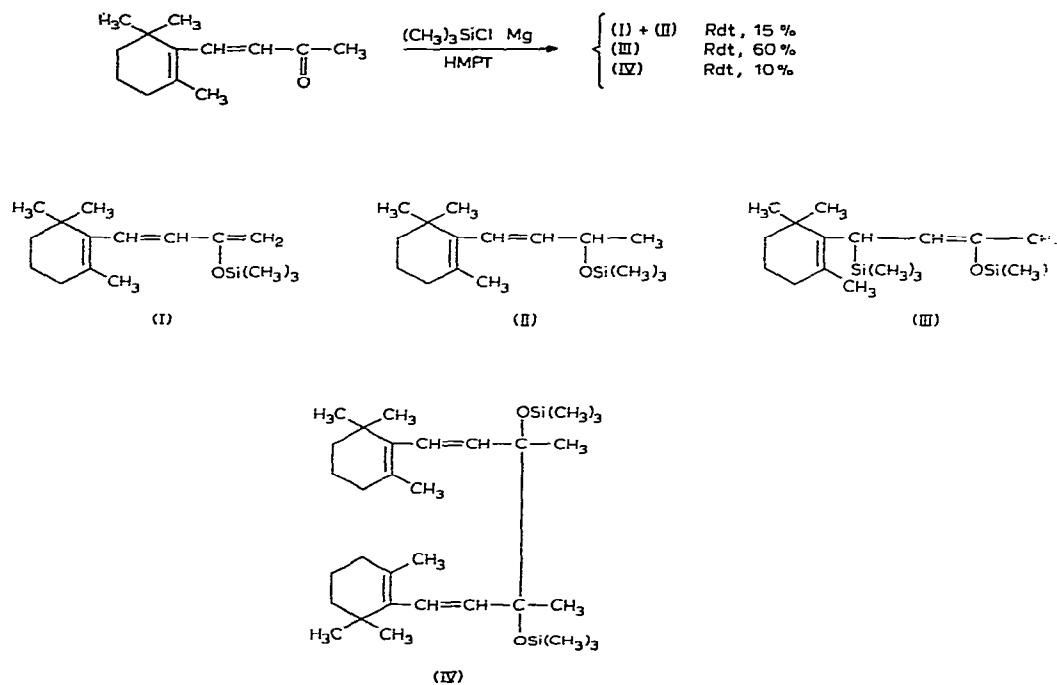
\* Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Tâbriz-Iran (Section Chimie Organique)

léniques pour donner le dérivé d'addition de deux groupes triméthylsilyles en 1,4 du système conjugué<sup>1,2</sup>. Après hydrolyse nous obtenions l'aldéhyde ou la cétone siliée en  $\beta$  du carbonyle. Ce travail constitue l'application de cette méthode nouvelle à l' $\alpha$ -ionone et à la  $\beta$ -ionone. Ces deux cétones présentent, lors de cette réaction, un comportement très différent.

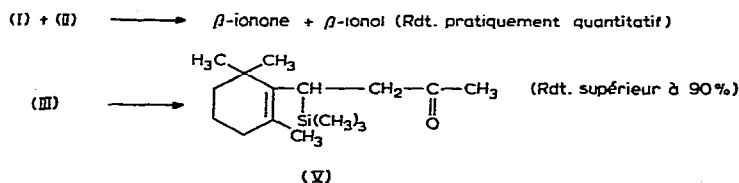
## RÉSULTATS

### Cas de la $\beta$ -ionone

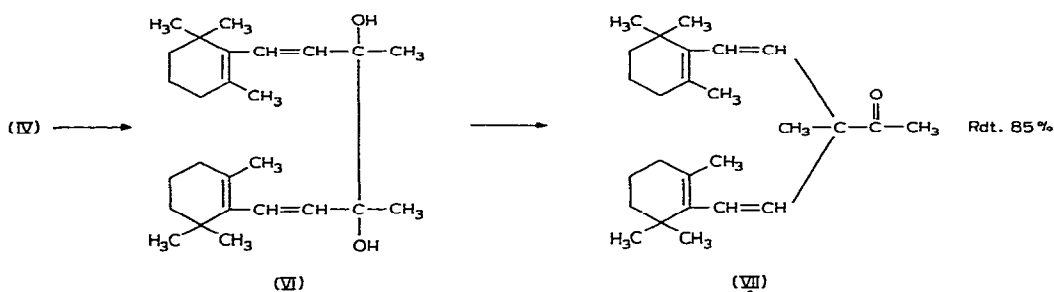
Au sein d'un solvant basique tel que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) la  $\beta$ -ionone réagit selon le schéma :



Dans cette réaction, le dérivé (III) de disilylation en 1,4 se forme essentiellement. Par hydrolyse acide, à chaud, en milieu homogène, on met en évidence :



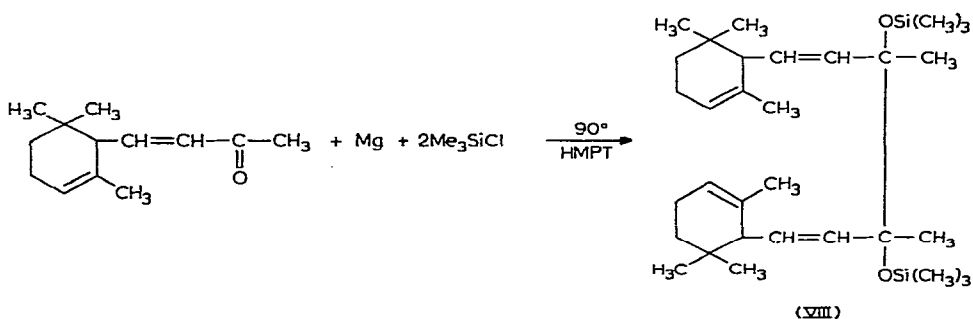
Il faut signaler ici que, si l'énoxysilane (III) est pratiquement inodore, la cétone (V) possède une forte odeur de violette.



Lorsque l'hydrolyse est effectuée à température ambiante, (IV) donne un mélange de (VI) et (VII) alors qu'au reflux d'un mélange méthanol/benzène la transposition pinacolique est totale.

#### Cas de l' $\alpha$ -ionone

A  $90^\circ$ , dans l'HMPT et en présence de magnésium, le triméthylchlorosilane réagit sur l' $\alpha$ -ionone selon :

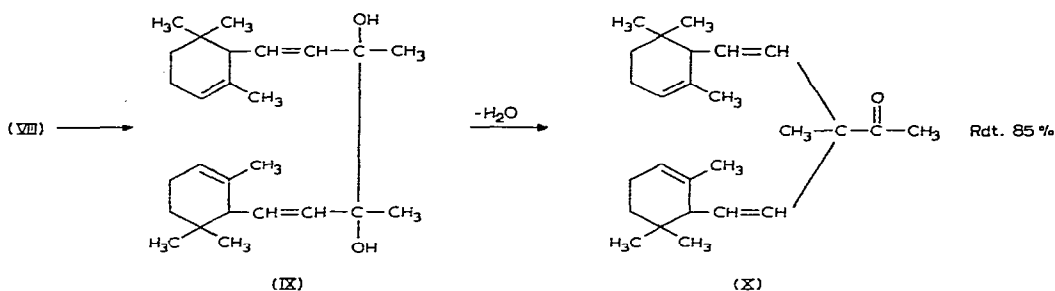


La réaction effectuée sans catalyseur est relativement lente et l'on atteint difficilement un rendement de 50%. En présence de quantités catalytiques de sels métalliques tels que TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> etc. la réaction, beaucoup plus rapide, conduit alors à un rendement de 65%.

La double silylation en 1,4 peut être observée, surtout lorsque la réaction est effectuée à température plus basse; en effet, après hydrolyse à chaud, en milieu homogène, il se forme vraisemblablement une cétone saturée [ $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720 cm<sup>-1</sup>] mais en quantité trop faible pour qu'on puisse l'isoler.

La duplication réductrice est, de loin, la réaction prépondérante dans nos conditions opératoires.

Par hydrolyse en milieu homogène acide à chaud, (VIII) conduit au dérivé de transposition pinacolique avec passage par le pinacol intermédiaire :



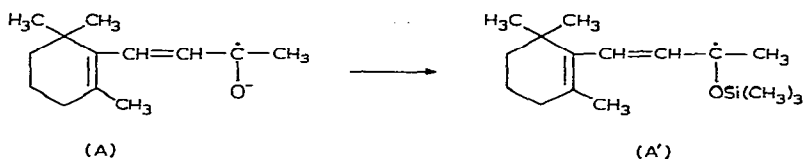
Dans toutes les réactions étudiées, la stéréochimie n'a pas été envisagée.

## DISCUSSION

### Avec la $\beta$ -ionone

Au cours de travaux antérieurs effectués avec diverses cétones énolisables<sup>3</sup>, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir l'énoxysilane, l'alcoxysilane et le dérivé disilicié du pinacol, correspondant à la cétone et nous avons retenu le mécanisme proposé par Ruhlmann<sup>4</sup> pour interpréter nos résultats. La  $\beta$ -ionone étant une cétone énolisable, nous pouvons lui appliquer ce mécanisme qui explique la formation de (I), (II) et (IV) :

(a) Formation de l'ion radical en présence de magnésium qui fixe un groupe triméthylsilyle avec formation de  $MgCl_2$  :



(b) Le radical ainsi formé peut subir plusieurs évolutions :

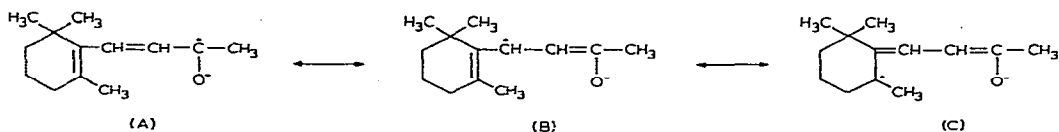
Dismutation donnant (I) et (II).

Fixation d'hydrogène pris au solvant conduisant à (II).

Perte d'hydrogène amenant la formation de l'énoxysilane (I).

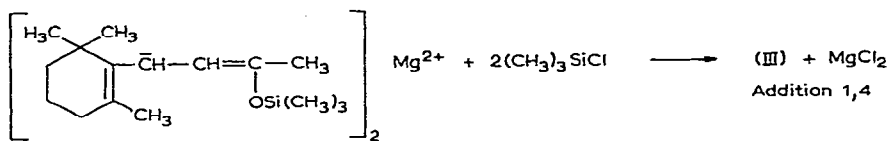
Duplication du radical donnant (IV).

Il reste à expliquer la formation de (III) conduisant à la cétone (V) par hydrolyse. Le mécanisme que nous avons proposé pour la disilylation en 1,4 des cétones  $\alpha$ -éthyléniques<sup>2</sup> peut s'appliquer : l'ion radical (A) ou le radical (A') formé en présence de magnésium est stabilisé par conjugaison, d'autant plus que le groupe carbonyle est conjugué avec deux doubles liaisons :

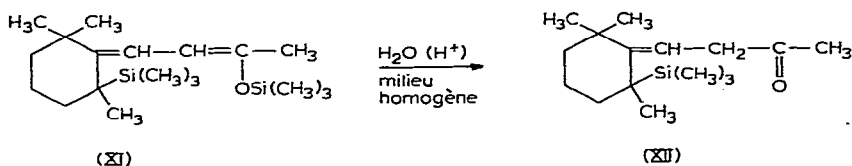


(B) pourrait fixer un groupe  $Si(CH_3)_3$  puis en présence de magnésium donner

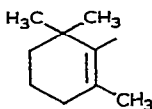
un ion négatif, conduisant à (III) par fixation d'un deuxième groupe  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ :



Le dérivé de structure (C) conduirait, selon le même processus, au dérivé d'addition en 1,6 donnant par hydrolyse la cétone correspondante:



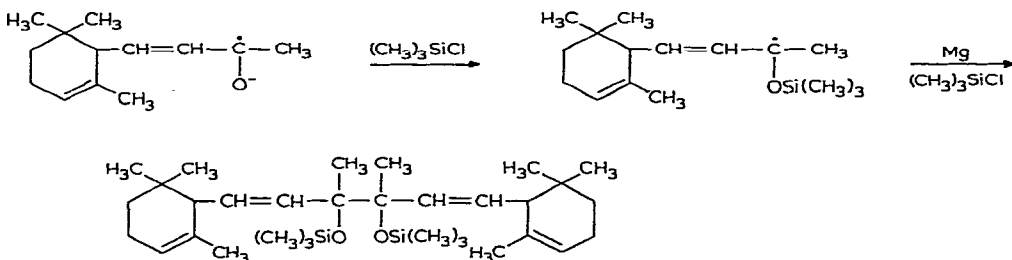
Si la spectrométrie IR et la microanalyse ne permettent pas de se prononcer entre (III) et (XI) d'une part et (V) et (XII) d'autre part, l'étude RMN par contre permet de choisir: en effet le spectre RMN de l'énoxysilane préparé par disilylation montre que le produit obtenu possède un seul proton éthylénique pour deux groupes  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  et un cycle: ceci est en accord avec (III) mais en désaccord avec (XI); il possède aussi les caractéristiques du cycle:



et notamment le signal du groupe méthyle lié à l'un des atomes de carbone  $sp^2$ , ce qui est encore en accord avec (III) et permet de rejeter (XI). De plus, le spectre RMN de la cétone obtenue après hydrolyse est en contradiction avec (XII) issue d'une addition 1,6: absence de proton éthylénique, existence du signal  $\text{CH}_3 - \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} -$  et des protons du motif  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C}(\text{H})[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) -$ , ce qui confirme (V).

#### Avec l' $\alpha$ -ionone

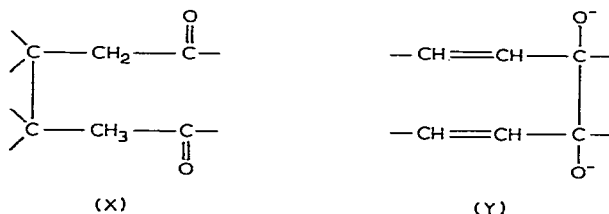
On peut aussi faire intervenir l'ion radical formé en présence de magnésium, fixant un groupe triméthylsilyle pour donner le radical qui peut se dupliquer:



On peut se demander pourquoi l' $\alpha$ -ionone conduit principalement au dérivé

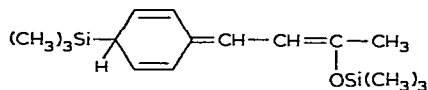
de duplication réductrice alors que la  $\beta$ -ionone donne essentiellement le dérivé de disilylation en 1,4. Ceci est en accord avec les résultats précédemment obtenus par nous<sup>1,2</sup>.

En effet, les composés donnant une disilylation préférentielle en 1,4 sont les cétones  $\alpha$ -éthyléniques soit difficiles à énoliser (comme la phorone), soit dont la double liaison  $\text{>C=C<}$  est activée (comme la benzalacétone). Les autres cétones  $\alpha$ -éthyléniques (oxyde de mésityle, méthylvinylcétone, cyclohexène-1 one-3, carvone, pulégone) sont peu favorables à la disilylation en 1,4, l'énolisation étant alors prépondérante<sup>5</sup>. L' $\alpha$ -ionone peut être classée dans cette dernière catégorie. Une observation s'impose toutefois ici : la duplication, au lieu de s'effectuer au niveau du carbone situé en  $\beta$  du groupe carbonyle<sup>1</sup> [schéma (X)] s'effectue au niveau du carbone du groupe carbonyle [schéma (Y)] vraisemblablement pour des raisons stériques :

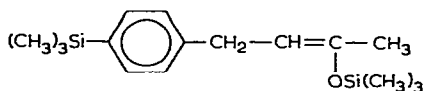


Avec la  $\beta$ -ionone, du fait de la conjugaison du groupe carbonyle avec deux doubles liaisons, le radical libre est encore plus délocalisé, ce qui diminue la possibilité de duplication. Ce cas est comparable à celui de la benzalacétone<sup>2</sup> qui donne essentiellement, comme la  $\beta$ -ionone, une disilylation en 1,4 et comme produit secondaire le dérivé de duplication réductrice.

L'addition aux extrémités du système conjugué conduirait au dérivé de disilylation en 1,6 avec la  $\beta$ -ionone, et avec la benzalacétone au composé parasilylsubstitué :



susceptible de s'aromatiser en :



Avec la  $\beta$ -ionone la disilylation en 1,6 paraît, pour des raisons stériques, nettement défavorisée ; mais comme l'addition aux extrémités du système conjugué n'a pas été observée non plus avec la benzalacétone, il est permis de penser que du point de vue électronique aussi l'addition 1,4 semble favorisée.

En ce qui concerne la transposition pinacolique, le groupe vinyl substitué est celui qui migre dans les deux cas, comme on pouvait le prévoir d'après ce que l'on connaît de ce type de réactions<sup>6</sup>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

(i) Silylation de la  $\beta$ -ionone

## (a). Mode opératoire.

Dans un ballon de Grignard à quatre tubulures muni d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 4.9 g (0.2 atom-g) de magnésium, 180 ml d'HMPT et 65 g (0.6 M) de triméthylchlorosilane. Nous ajoutons ensuite, goutte à goutte, avec agitation, 38.4 g (0.2 M) de  $\beta$ -ionone. La réaction est exothermique et l'addition est réglée de manière à ne pas dépasser 50° environ dans le milieu réactionnel (durée de la coulée : 3 h environ). L'addition terminée, le mélange est ensuite agité sans chauffer durant une demi-heure puis porté à 70° durant 6 h environ (soit une heure supplémentaire après la disparition totale du magnésium). Après refroidissement si l'on veut obtenir l'énoxysilane (III) intermédiaire, on ajoute 20.2 g (0.2 M) de triéthylamine; le mélange, dilué dans 500 ml d'éther est alors versé sur de l'eau glacée\* pour un premier lavage. Après décantation, la phase étherée est lavée plusieurs fois à l'eau glacée jusqu'à neutralité, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'éther éliminé. Par distillation nous séparons (Éb. 130–5°/2 mm) une fraction contenant environ 8 g (rdt. 15%) d'un mélange de (I)+(II) riche surtout en (I), 34 g (rdt. 50%) de dérivé énoxyé de disilylation en 1,4 (III) et environ 5.4 g (rdt. 14%) de cétone (V) issue d'une hydrolyse partielle de (III). De la partie non distillée nous isolons, après recristallisation dans l'éther de pétrole (F. 127°), 5 g (rdt. 10%) de dérivé de duplication réductrice (IV). Les composés (I) + (II), (III) et (V) ont alors été purifiés par chromatographie préparative.

## (b). Hydrolyse des produits obtenus.

Le mélange (I) + (II) est hydrolysé à chaud, dans l'alcool éthylique en présence d'eau, et de quelques millilitres d'acide chlorhydrique concentré de manière à opérer à pH 1. Après 24 h de chauffage au reflux de l'alcool, le milieu est refroidi, neutralisé et l'alcool éliminé sous vide. Après extraction à l'éther la phase organique est à nouveau lavée, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et distillée. Nous recueillons outre un peu de cétone (V) qui souillait le mélange (I) + (II) un mélange de  $\beta$ -ionone et  $\beta$ -ionol (70 à 80% de  $\beta$ -ionone).

Le composé (III) peut être hydrolysé selon le même processus, mais à température ambiante, en 24 h. Il faut noter que, lors d'autres essais, (III) n'a pas été isolé; l'hydrolyse a été alors effectuée avant distillation et nous avons obtenu (III) avec un rendement d'environ 70% par distillation fractionnée.

Le composé (IV) a été hydrolysé selon une méthode similaire mais pour opérer en milieu homogène nous avons remplacé l'alcool éthylique par un mélange à parts égales en poids de méthanol et de benzène. En opérant 24 h au reflux d'un tel milieu réactionnel (IV) donne la pinacolone (VII) d'une manière pratiquement quantitative. A température ambiante l'hydrolyse donne un mélange de (VI) et (VII). Pour avoir (VI) il semblerait que l'hydrolyse doive être conduite en milieu basique homogène.

\* Pour éviter toute hydrolyse de (III), il est possible d'éliminer le complexe MgCl<sub>2</sub> · 2HMPT par précipitation par un gros excès de pentane anhydre et filtration. Mais à la distillation il est alors très difficile d'obtenir (III) exempt d'HMPT.

(c). *Identification des produits obtenus*

Les composés obtenus ont été identifiés par spectrographie IR, RMN, micro-analyse et certains par spectrométrie de masse ou par recoupement de structure et chromatographie en phase gazeuse.

L'appareil IR utilisé est du type Perkin-Elmer 457.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A 60 en solution  $\text{CCl}_4$  avec  $\text{HCCl}_3$  placé à  $\delta$  7.266 ppm comme référence interne.

Les spectres de masse ont été effectués sur un spectrographe AEI, modèle MS 12.

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectués sur un appareil Hewlett-Packard F. & M. soit sur colonnes Carbowax 20 M à 25% sur chromosorb P, soit sur colonnes Silicones SE 30 à 25% sur célite.

Les chromatographies préparatives ont été réalisées sur un appareil Carlo-Erba, modèle P.

(I) et (II). (I) et (II) ont été identifiés après hydrolyse: (I) donne la  $\beta$ -ionone et (II), le  $\beta$ -ionol. Nous possédions la  $\beta$ -ionone et nous avons préparé le  $\beta$ -ionol par réduction de la  $\beta$ -ionone par  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther<sup>7</sup>: nous avons donc pu, par superposition des spectres IR ou des chromatogrammes (colonnes silicones) identifier les produits d'hydrolyse de (I) et (II) à la  $\beta$ -ionone et au  $\beta$ -ionol respectivement.

(III). (III) (Éb. 133–5°/2 mm) a été purifié par chromatographie préparative (colonnes Carbowax) et identifié par microanalyse, spectrométrie IR et RMN. (Trouvé: C, 68.02; H, 11.15; Si, 15.92.  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{OSi}_2$  calc.: C, 67.45; H, 11.24; Si, 16.56%.)

En RMN, le spectre, assez complexe, montre à l'intégration l'existence de deux groupes triméthylsilyles et d'un proton éthylénique pour un groupe  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$  et un enchaînement  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ .

(V). (V) (Éb. 107°/1 mm à la redistillation;  $n_D^{20}$  1,4898;  $d_4^{20}$  0.9344) a été séparé par distillation fractionnée après hydrolyse totale. (Trouvé: C, 72.76; H, 11.25; Si, 10.00.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{OSi}$  calc.: C, 72.18; H, 11.27; Si, 10.52%.)

Par voie chimique, nous avons préparé la semicarbazone correspondant à (V), (F. 163°), dont la microanalyse donne des résultats satisfaisants. (Microanalyse: trouvé: C, 63.77; H, 10.11; N, 13.07; Si, 8.00.  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ON}_3\text{Si}$  calc.: C, 63.15; H, 10.21; N, 13.00; Si, 8.66%.)

En IR, outre les bandes d'absorption à environ 840, 1250  $\text{cm}^{-1}$  et 755  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques du groupe  $\text{SiMe}_3$ , nous observons la bande intense  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

En RMN, nous observons notamment un singulet correspondant au groupe  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  à  $\delta$  0.09 ppm, un doublet centré vers 0.85 [ $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ], un signal vers 1.38 ( $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ) et un singulet à 1.94 ppm [ $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ]. L'allure du spectre et les intensités relatives des signaux satisfont à la formule (V).

En spectrométrie de masse nous observons notamment le pic moléculaire de masse  $m/e$  266.

(IV). (IV) a été identifié selon le même processus (F. 127° après recristallisation dans le pentane). (Trouvé: C, 72.45; H, 10.90; Si, 10.80.  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{Si}_2$  calc.: C, 72.45; H, 10.94; Si, 10.57%.)

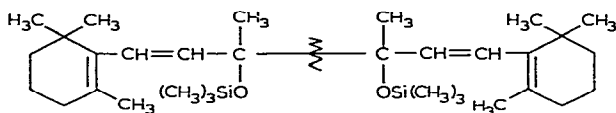
En RMN, le spectre observé est à rapprocher de celui de la  $\beta$ -ionone. Nous observons pour (IV) la disparition du singulet correspondant à [ $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ]



mais il apparaît par contre un signal à  $\delta$  0.1 ppm  $\left[ -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \right]$ .

En IR, nous observons la bande d'absorption  $\nu \left( -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\text{Si} \right) 1085 \text{ cm}^{-1}$ .

En spectrométrie de masse, nous observons un signal intense correspondant à une masse de 265 soit la moitié de la masse moléculaire de (IV). Ce résultat est normal et correspond à la scission indiquée ci-dessous :



Par voie chimique, l'hydrolyse de (IV) conduit au pinacol (VI) dont la fonction OH est facile à repérer en IR, puis à la pinacolone (VII) (Éb. 158–160°/1 mm) qui présente en IR une bande d'absorption intense  $\nu(\text{C}=\text{O}) 1710 \text{ cm}^{-1}$  et en RMN un singulet (correspondant au méthyle lié à un carbonyle) à environ 2.085 ppm. (VII) a également été identifié par microanalyse. (Trouvé: C, 85.25; H, 10.85; O, 4.02.  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}$  calc.: C, 84.78; H, 10.86; O, 4.34%.)

### (ii) O-Silylation de l' $\alpha$ -ionone

(a). *Mode opératoire.* Dans un appareil analogue à celui utilisé pour la silylation de la  $\beta$ -ionone nous introduisons successivement 4.9 g (0.2 atom-g) de magnésium, 200 ml d'HMPT, 65 g (0.6 M) de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  et 4 gouttes de  $\text{TiCl}_4$ . Le mélange est agité une heure à température ambiante puis porté à 50°. On ajoute, alors, goutte à goutte 38.4 g (0.2 M) d' $\alpha$ -ionone. Une réaction exothermique se produit et la coulée est réglée de manière à ne pas dépasser 80–90° dans le milieu réactionnel (durée: 2 h environ). Le mélange est alors porté (toujours avec agitation) à 90–100°; au bout de 4 à 5 h, le magnésium a disparu, mais on maintient cette température pendant encore 1 à 2 h afin de parfaire la réaction. Après refroidissement, le mélange réactionnel dilué dans 300 ml d'éther est versé dans de l'eau glacée et lavé. Après décantation, la phase étherée est lavée plusieurs fois jusqu'à neutralité, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et l'éther éliminé. Le résidu est alors dévolatilisé sous vide pour éliminer les produits légers (l'hexaméthylidisiloxane en particulier, formé par hydrolyse de l'excès de triméthylchlorosilane). (VIII) cristallise mais les cristaux sont souillés de liquide. Après recristallisation dans le pentane, nous obtenons 31.8 g (Rdt. 65%) de (VIII) (F. 105°). Lorsque (VIII) ne peut plus être isolé à partir des eaux-mères, celles-ci, après élimination du pentane, sont hydrolysées à froid, en milieu acide homogène (en solution alcoolique), et en suivant le même processus que celui qui nous a permis de préparer (V) à partir de (III) nous séparons par distillation de très petites quantités d'une fraction liquide présentant en IR une bande d'absorption  $\nu(\text{C}=\text{O}) 1720 \text{ cm}^{-1}$ . Cette fraction contiendrait donc la cétone correspondant à (V) mais obtenue à partir de l' $\alpha$ -ionone.

L'hydrolyse de (VIII), en milieu homogène (méthanol/benzène) conduit à la pinacolone (X) par hydrolyse acide à chaud et au mélange (IX) et (X) par hydrolyse à froid. Le mode opératoire utilisé est le même que pour l'hydrolyse de (IV) et conduit à des résultats tout à fait comparables (il suffit de remplacer dans la formule (IV) le noyau de la  $\beta$ -ionone par celui de l' $\alpha$ -ionone). Nous avons ainsi préparé (X), (Éb. 150–153°/1 mm;  $n_D^{20}$  1.5074).

(b). *Identification de (VIII)*. (VIII) a été identifié par microanalyse, spectrométrie de masse, IR, RMN et par voie chimique. (Trouvé: C, 72.51; H, 10.93; Si, 10.70.  $C_{32}H_{58}O_2Si_2$  calc.: C, 72.45; H, 10.94; Si, 10.57%.)

En IR, outre les bandes d'absorption caractéristiques du groupe  $Si(CH_3)_3$ , nous observons la bande d'absorption  $\nu(C-O-Si)$   $1075\text{ cm}^{-1}$ .

En RMN, nous pouvons faire les mêmes observations que pour (IV), mais ici il y a deux pics ayant des déplacements chimiques très voisins correspondant aux groupes  $Si(CH_3)_3$ , cela vraisemblablement pour des raisons d'isomérisation.

En spectrométrie de masse pour les mêmes raisons qu'avec (IV), nous observons un signal intense pour une masse de 265.

Par voie chimique; l'hydrolyse de (VIII) peut donner le pinacol (IX) (perte du silicium, apparition de la fonction OH très facile à repérer en spectrographie IR et RMN ou la pinacolone (X) dans les conditions décrites plus haut).

Cette dernière possède une bande d'absorption IR  $\nu(C=O)$   $1710\text{ cm}^{-1}$  et un singulet correspondant à un groupe méthyle lié à un carbonyle ( $\delta$  1.95 ppm). La cétone (X) a été également identifiée par microanalyse. (Trouvé: C, 84.93; H, 10.92; Si, 4.39.  $C_{26}H_{40}O$  calc.: C, 84.78; H, 10.86; Si, 4.34%.)

## CONCLUSION

1. Les résultats obtenus dans la silylation de la  $\beta$ -ionone constituent une nouvelle application de notre méthode de synthèse Si-C. Cette voie ouvre l'accès à toute une série de composés inconnus jusqu'ici soit dans le domaine de cétones C-siliciées, soit dans celui des pinacols O-siliciés et devrait pouvoir être étendue à d'autres halogénosilanes ou d'autres halogénures organométalliques.

2. Rapportée à nos travaux antérieurs, cette étude nous a permis de mieux comprendre l'action des cétones  $\alpha$ -éthyléniques énolisables sur le triméthylchlorosilane en présence de magnésium: lorsque le système  $-C(=O)-CH=C<$  est activé par conjugaison avec un groupe tel que  $C_6H_5$  ou  $>C=C<$  la disilylation doit s'effectuer en 1,4 et donner à l'hydrolyse une cétone siliciée en  $\beta$  du groupe carbonyle. S'il n'y a pas d'activation, on doit observer un résultat comparable à celui que nous avons obtenu avec les cétones aliphatiques. Nous possédons désormais la possibilité d'introduire le silicium sous forme de liaisons Si-C stables dans certains dérivés carbonylés et nous nous proposons de poursuivre nos recherches dans cette voie.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS ET J. DUNOGUÈS, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 270 (1970) 855.
  - 2 R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET M. BOLOURTCHIAN, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
  - 3 R. CALAS, J. DUNOGUÈS, N. DUFFAUT ET C. BIRAN, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 494.
  - 4 K. RÜHLMANN, A. SITZKI ET C. MICHAEL, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 285.
  - 5 R. CALAS, M. BOLOURTCHIAN, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, résultats non publiés.
  - 6 E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New-York, 1962, p. 601-610.
  - 7 N. MILAS ET T. HARRINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2247.
- J. Organometal. Chem.*, 34 (1972)