

Journal of Organometallic Chemistry, 120 (1976) 319–328
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES SILICIÉS CYCLIQUES FONCTIONNELS *

M. LAGUERRE, J. DUNOGUES, N. DUFFAUT et R. CALAS

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

(Reçu le 3 avril 1976)

Summary

Methyl or trimethylsilyl ether derivatives of mono- or di-phenols easily undergo disilylation to give disilylated enol ethers or bis(enoxysilanes) with a 1,4-cyclohexadienic ring which are new classes of intermediates in synthesis. In the case of monophenol derivatives hydrolysis affords stable δ -silyl- β,γ -unsaturated ketones, which are converted to the corresponding conjugated cyclohexenones by desilylation (e.g. 4-allyl-2-cyclohexenone which was previously difficult to prepare). In the case of diphenol derivatives cyclohexanediones are obtained upon hydrolysis. Polysilylation occurs with methyl phenyl thio ether, pyrocatechol and even with *o*-cresol derivatives, to give new products.

Résumé

La disilylation directe d'éthers de méthyle ou de triméthylsilyle dérivés de mono- ou de diphénoles donne des éthers d'énols ou des bis(énoxysilanes) disiliciés possédant le squelette du cyclohexadiène-1,4 qui constituent de nouvelles classes d'intermédiaires de synthèse. L'hydrolyse conduit à des cyclohexénones β,γ -éthyléniques δ -siliciées stables dans le cas des dérivés de monophénols, donnant les cyclohexénones conjuguées par désilylation (ex. l'allyl-4 cyclohexène-2 one précédemment difficile à préparer) ou des cyclohexanediones dans le cas des dérivés de diphénoles. Le méthyl phényl thioéther, le pyrocatéchol et même l'*o*-crésol conduisent à des produits polysiliciés nouveaux.

* Dédié à M. le Professeur Leonhard Birkofer à l'occasion de son 65^e anniversaire.

1. Introduction

Au cours de travaux antérieurs [1] nous avons, au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$, réalisé la silylation réductrice d'hydrocarbures mono-aromatiques avec d'excellents rendements; cette méthode a permis l'accès à des cyclohexadiènes-1,4 disiliciés en 3,6.

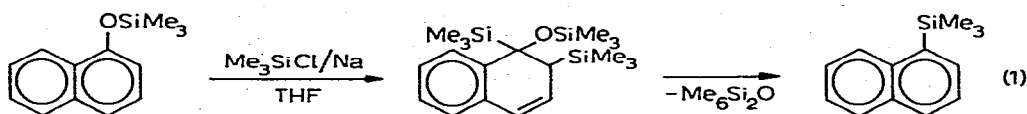
Quelques essais préliminaires [2] ayant montré que la méthode pouvait être généralisée à des composés aromatiques fonctionnels, nous présentons ici l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Ainsi, à partir d'éthers de phénols ArOR ($\text{R} = \text{Me}$ ou SiMe_3), nous avons obtenu des éthers d'énoles ou des énoxysilanes avec des rendements très élevés conduisant par hydrolyse à des cyclohexène-3 ones, siliciées en position 5. Ces composés nouveaux sont intéressants par leur structure et leur nombre de sites réactionnels (en particulier la présence d'un atome de silicium labile puisque situé en position allylique).

La réaction a été étendue aux diphénoles qui donnent des bis(énoxysilanes) non conjugués.

L'agent de silylation utilisé permet finalement de réaliser en chimie organosilicique l'équivalent d'une réduction de Birch ou de Benkeser [3] mais avec une mise en oeuvre plus simple et conduisant dans la majorité des cas à un seul produit final.

Il faut signaler que, dans ce domaine, Birkofer et al. [4,5] ont, dans la série du naphthalène, réalisé la disilylation de dérivés triméthylsiliciés de naphthols ce qui leur a permis, après réaromatisation, de remplacer la fonction OH par un groupe triméthylsilyle (éq. 1).



2. Résultats

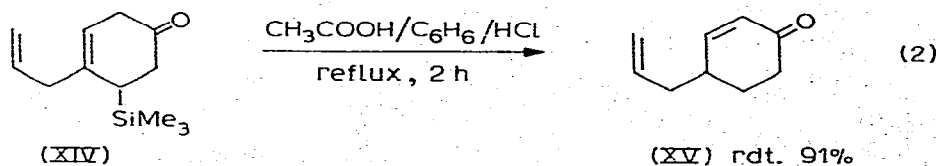
A. Silylation de mono-éthers aromatiques

Nous prendrons la cas des éthers du phénol comme exemple. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Schéma 1.

La silylation a été effectuée dans divers autres cas; l'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau 1. Ce tableau appelle les remarques suivantes:

(a) Les rendements en dérivé disilicié sont donnés en produits bruts alors que ceux des cétones sont calculés sur les produits distillés.

(b) La cétone XIV subit aisément la désilylation (éq. 2).



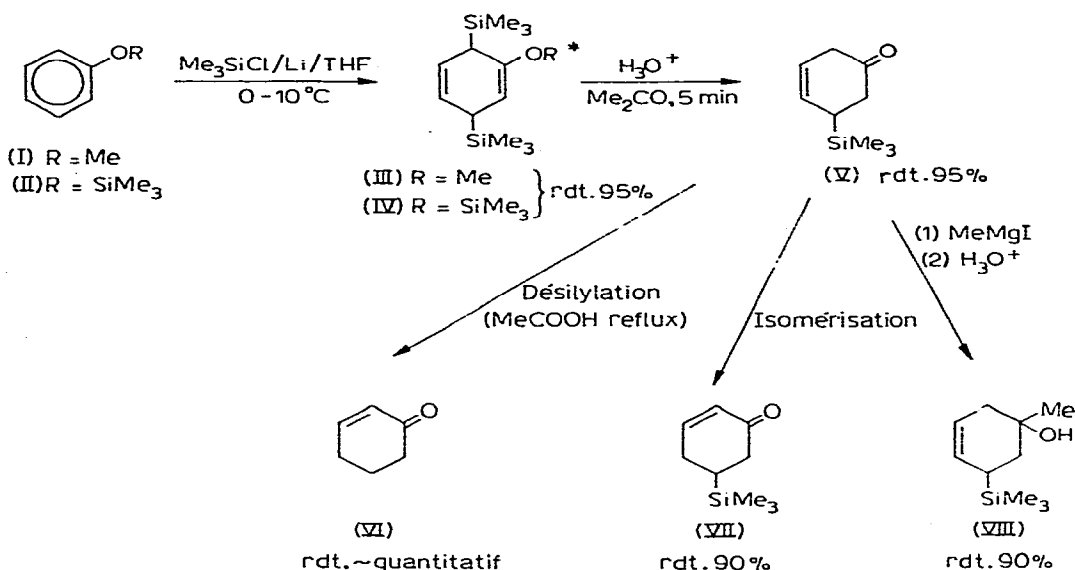
La cétone XV n'a été, à notre connaissance, mentionnée que deux fois dans

TABLEAU 1
SILYLATION DE MONOETHERS AROMATIQUES

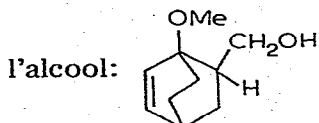
Ether de départ	Dérivé disilicié		Cétone monosiliciée	
	Désignation	Rdt. (%)	Désignation	Rdt. (%)
R ¹ = Me, R ² = H, R = SiMe ₃	IX	85	X ^a	65
R ¹ = H, R ² = Me, R = SiMe ₃	XI	90	XII	70
R ¹ = H, R ² = CH ₂ CH=CH ₂ , R = Me	XIII	98	XIV	81

^a X est une cétone très fragile, qui se conjugue très facilement en X'.

SCHEMA 1. Silylation de PhOR (R = Me, SiMe₃)



la littérature [7,8]. Sa préparation était beaucoup plus difficile puisqu'on l'obtenait soit comme sous-produit de la solvolysse du tosylate correspondant à



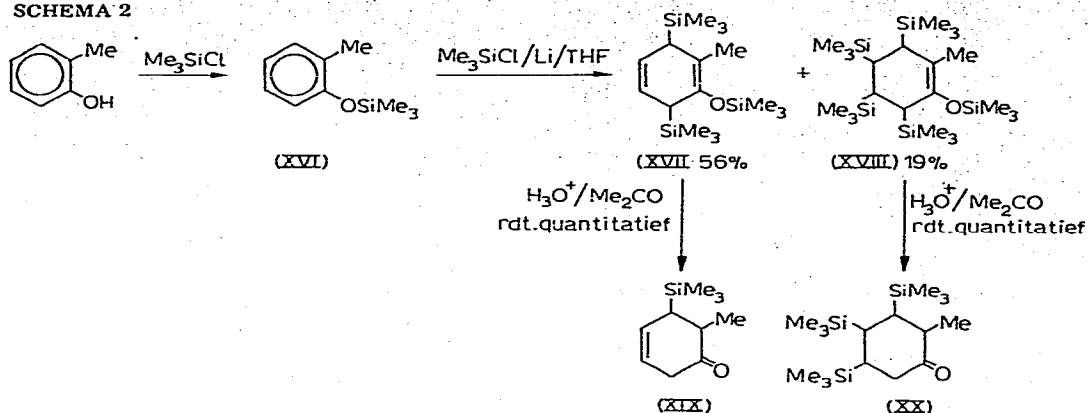
[7] soit à partir de l'allyl-6 cyclohexanedione-1,3 [8].

(c) Le Tableau 1 ne fait pas mention des résultats obtenus avec l'*ortho*-crésol

* Signalons que Weyenberg et Toporcer [6] avaient signalé la silylation de l'anisole sans donner la formule du produit obtenu.

qui, comme la tétraline [9] et l'*o*-xylène [1] donne, en plus de la disilylation une tétrasilylation (Schéma 2).

SCHEMA 2

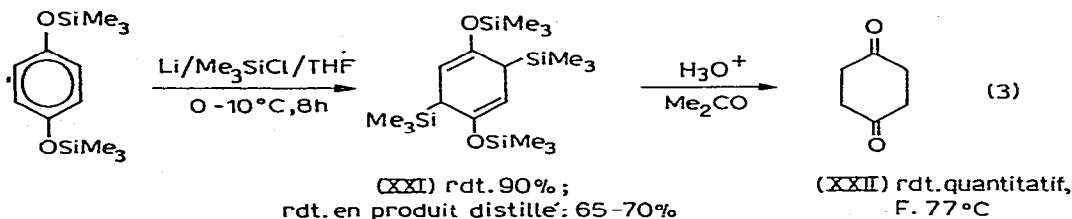


(d) Signalons enfin que PhSMe conduit quasi quantitativement au dérivé polysilicié qui pourrait correspondre à une tétrasilylation, ce qui serait vraisemblablement dû à l'effet fortement donneur du groupe SMe. Ce résultat est à rapprocher de la tétrasilylation de PhSiMe₃ [1].

B. Silylation de diéthers aromatiques

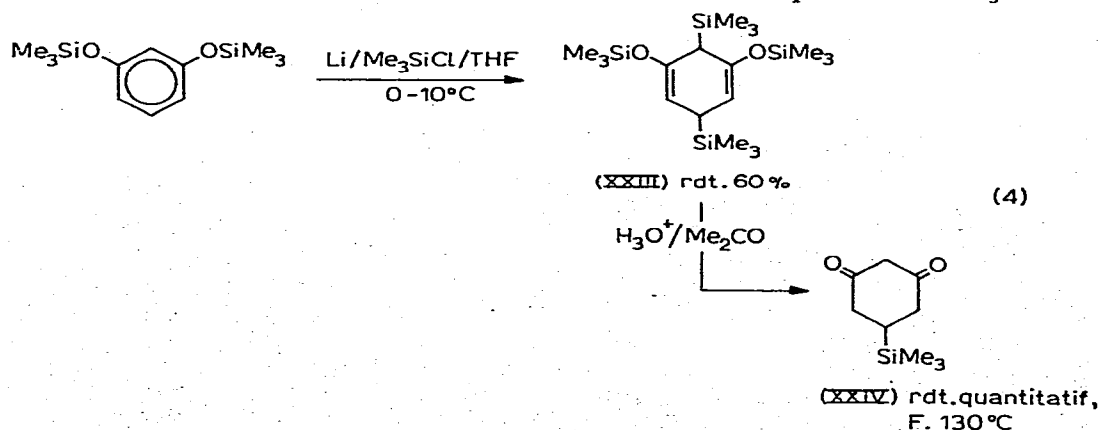
Les résultats peuvent être schématisés comme suit dans le cas des éthers des diphenols suivants:

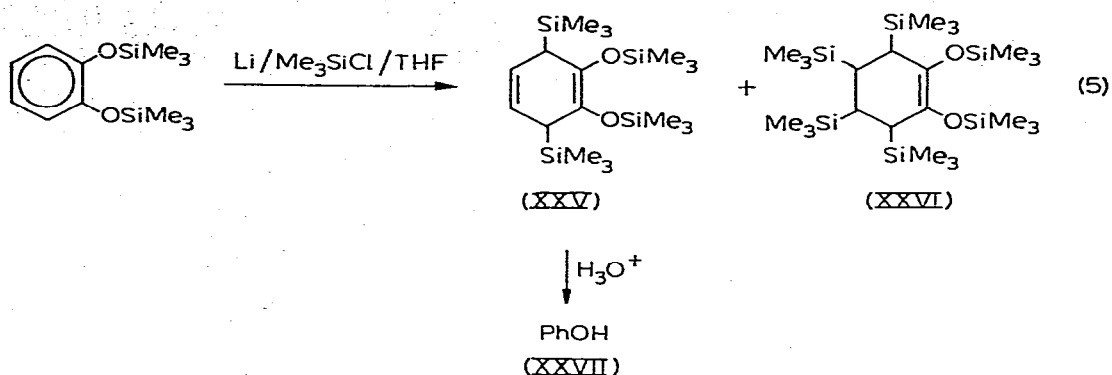
(a) Hydroquinone



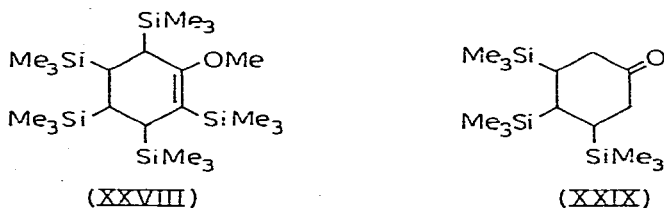
(b) Résorcinol

Le dérivé XXIV est essentiellement sous forme cétonique dans CDCl₃.

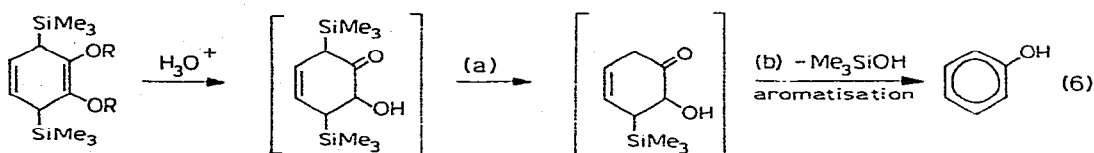


(c) *Pyrocatechol*(d) *Vératrole*

Le processus de silylation de ce diéther aromatique est très complexe. A côté du dérivé disilicié (rdt. 10 à 20%), ce composé donne des produits polysiliciés mais non le composé tétrasilicié comme cela avait été indiqué dans notre communication préliminaire [2]. L'un de ces dérivés de masse 514 pourrait correspondre à l'hexasilyl-1,2,3,4,5,6 cyclohexène. L'autre, majoritaire, possède deux pics de masses respectives 457 et surtout 399 attribuables aux signaux $M - 15$ et $M - 73$. Ceci indiquerait une masse de 472. Après hydrolyse, nous observons la formation d'une cétone de masse 314. Bien que ces dérivés n'aient pas été séparés à l'état pur, ces considérations ainsi que l'allure des spectres IR et RMN nous ont conduits à proposer, sous toutes réserves, les formules XXVIII donnant XXIX par hydrolyse.



Comme le dérivé *C*-disilicié du pyrocatechol, le dérivé *C*-disilicié du vératrole donne PhOH à l'hydrolyse. Ceci peut s'expliquer comme montré dans l'équation 6.



La réaction a est due à la fragilité du groupe SiMe_3 en α du carbonyle [10], et la β -élimination (6b) est facilitée par la réactivité du silicium en position allylique.

Rappelons que ces réactions de silylation peuvent, comme les autres réactions de silylation effectuées au Laboratoire, s'interpréter par la métallation de

l'éther aromatique conduisant à des anions-radicaux subissant ensuite la silylation [11]. Signalons que, dans certains cas, une forte coloration apparaît en cours de réaction (par ex. la vératrole conduit à des anions-radicaux rouge brun).

3. Conclusion

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent être traités sous deux aspects:

La synthèse organosilicique. Ainsi nous avons de façon simple et avec des rendements souvent élevés, accédé à de nouvelles classes de composés organosiliciés fonctionnels: des éthers d'énols ou des énoxysilanes β, γ -éthyléniques siliciés ainsi que des bis(énoxysilanes) siliciés non conjugués; des cyclohexénones non conjuguées stables ayant un groupe silyle en position allylique (ouvrant la voie à de nouveaux cyclohexénols) et la triméthylsilyl-5 cyclohexanedione-1,3.

La synthèse organique. Le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ est un excellent agent réducteur et permet selon un mode opératoire beaucoup plus simple que celui mis en oeuvre dans la méthode de Birch: la réduction de phénols en cyclohexénones, la transformation d'un di- en monophénol et une synthèse pratique de l'allyl-4 cyclohexène-2 one précédemment difficile à préparer.

Ce type de réactions devrait trouver des applications dans la synthèse de parfums, de produits naturels ou dans la série des stéroïdes.

4. Partie expérimentale

Appareillage

Il est constitué d'un ballon de Grignard de 500 ml à 4 tubulures, muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium. Le réacteur est en outre équipé de façon à travailler sous balayage lent d'azote sec (colonne à chlorure de calcium suivie d'un barboteur à acide sulfurique à l'entrée du dispositif).

Réaction de silylation réductrice (cas de la disilylation)

A une suspension de 2 g (0.3 mol, excès de 50%) de lithium finement granulé dans 150 ml de THF déperoxydé anhydre et 40 g de Me_3SiCl fraîchement distillé, on ajoute, goutte à goutte, avec agitation, 0.1 mol d'éther à silyler en refroidissant de telle manière que le milieu réactionnel soit maintenu vers 5°C. L'addition terminée, l'agitation est poursuivie généralement pendant 5 à 24 heures, en maintenant la température vers 10°C. Signalons que le milieu reste limpide assez longtemps avant que LiCl ne commence à précipiter. La réaction terminée on ajoute vers 0°C, avec agitation, 100 ml de pentane sec; Li restant et LiCl sont filtrés et le filtrat évaporé sous le vide de la trompe à eau sans chauffer. Dans le cas (le plus fréquent) où LiCl précipite à nouveau, une deuxième extraction avec 50 ml de pentane achève la précipitation de LiCl, qui est filtré; on évapore de nouveau le filtrat qui laisse le produit attendu, souillé uniquement du produit de départ qui n'a pas réagi.

Les éthers d'énols ainsi obtenus, bien que très hydrolysables et oxydables, sont stables en atmosphère inerte et sèche. Ils sont en général assez purs pour

être utilisés tels quels pour la synthèse des cyclohexénones.

N.B.: dans le cas où l'éther conduit à la tétrasilylation, on ne coule que 0.05 mol au lieu de 0.1, et on garde les autres conditions inchangées.

Hydrolyse des éthers d'énols

Pour 0.1 mol d'éther d'énol on utilise 100 ml d'acétone à 5% d'eau additionnée de 3 gouttes d'HCl concentré. Sous vive agitation on coule lentement l'éther d'énol de façon à ce que la température ne dépasse pas 40°C (l'hydrolyse est extrêmement exothermique et parfois violente). A la fin de l'addition on agite environ 4 à 5 min à 20°C, on neutralise par quelques gouttes d'une solution saturée de carbonate de sodium et on évapore rapidement l'acétone sous vide sans chauffer. Le résidu est repris par 100 cm³ d'éther et décanté. La phase organique est lavée à neutralité avec une solution de NH₄Cl à 10%, puis séchée et évaporée. On obtient ainsi la cétone brute avec un rendement quantitatif.

Remarque 1. L'éther d'énol résultant de la réaction sur le *m*-crésol est assez résistant à l'hydrolyse. Il faut souvent amorcer celle-ci par un léger chauffage ce qui amène, dans la plupart des cas, l'isomérisation de la cétone.

Remarque 2. Cette technique n'est pas suffisante pour hydrolyser les éthers d'énols tétrasilylés, particulièrement stables. On utilise pour ces derniers une solution plus acide (8–10 gouttes d'HCl) et on porte au reflux pendant une heure. Le reste de l'extraction est identique.

Synthèse de VIII

On utilise un excès de MeMgI d'environ 50%. On opère de façon classique. L'alcool obtenu (F. 86°C) est très difficile à cristalliser la première fois (solvant de recristallisation: EtOH).

Désilylation des cétones

Les triméthylsilyl-5 cyclohexène-3 ones sont désilylés comme suit: on porte au reflux pendant 2 h le mélange suivant: 0.1 mol de cétone, 0.5 mol d'acide acétique glacial, 50 ml de benzène et 1 goutte d'HCl. Ce mélange est neutralisé par 0.5 mol de NaHCO₃ en solution dans l'eau puis le milieu est extrait 2 fois à l'éther, lavé 3 fois avec 100 ml de NH₄Cl à 10%, séché et évaporé. Le rendement est quasiment quantitatif.

Nous indiquerons quelques données concernant les produits synthétisés.

Produits; temps de réaction; Eb. (°C/mmHg) ou (et F (°C, solvant)); bandes d'absorption (en cm⁻¹) caractéristiques en IR. (Signalons que les dérivés ayant des H-éthyléniques possèdent une bande d'absorption entre 3020 et 3040 cm⁻¹ et que les groupes SiMe₃ sont caractérisés par des bandes d'absorption vers 1250, 840 et 755 cm⁻¹. Enfin les produits ayant un groupe vinyle terminal ont deux bandes d'absorption vers 910–920 cm⁻¹ et 980–990 cm⁻¹).

III: 5 h; —; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1680 et 1635; $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{Me})$ 1216.

IV [2 isomères (70/30 en CPV)]: 8 h; —; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1680; $\nu(\text{C}-\text{OSi})$ 1193 et (ou) 1170.

V: —; non distillé; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1270.

VI: —; Eb. 65/25; comparé à un échantillon authentique.

VII: —; Eb. 82/1.5; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1590.

VIII: —; F. 86 (EtOH); $\nu(\text{OH})$ 3370; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640.

- IX: —; 24 h; $\nu(\text{C—OSi})$ à 1680 et 1210.
 X: —; Eb. 75/1; $\nu(\text{C=O})$ 1725.
 X': —; Eb. 85/1; $\nu(\text{C=O})$ 1678, $\nu(\text{C=C})$ 1598.
 XI: 12 h; —; $\nu(\text{C=C})$ à 1680 et 1645; $\nu(\text{C—OSi})$ à 1195.
 XII: —; Eb. 71/0.5; $\nu(\text{C=O})$ 1723.
 XIII: 24 h; —; $\nu(\text{C=C})$ à 1680 et 1645; $\nu(\text{C—OSi})$ à 1215 et (ou) 1172.
 XIV: —; Eb. 71/0.2, Eb. 75/0.3; $\nu(\text{C=O})$ 1723, $\nu(\text{C=C})$ à 1645.
 XV: —; Eb. 105/25 ou Eb. 88/7 [8]; $\nu(\text{C=O})$ 1685.
 XVII [2 isomères (55/45) en CPV]: 24 h; —; $\nu(\text{C=C})$ 1680 et $\nu(\text{C—OSi})$ à 1182.
 XVIII (1 isomère en CPV): 24 h; F. 145, Eb. 130–135/0.3; $\nu(\text{C=C})$ à 1680 et $\nu(\text{C—OSi})$ à 1160.
 XIX [2 isomères (70/30) en CPV]: —; Eb. 76–78/0.3, $\nu(\text{C=O})$ 1720; $\nu(\text{C=C})$ à 1610.
 XX (2 isomères 68/32 en CPV): —; —; $\nu(\text{C=O})$ à 1712.
 XXII: 24 h; Eb. 120/0.2, cristallise difficilement.
 XXIII: 24 h, Eb. 105–110/0.1; $\nu(\text{C—OSi})$ à 1210.
 XXIV: —; F. 130 (EtOH).
 XXV: 24 h; $\nu(\text{C=C})$ à 1686 et $\nu(\text{C—OSi})$ à 1192.
 XXVI: 24 h; subl. vers 250°C; $\nu(\text{C=C})$ à 1685 et $\nu(\text{C—OSi})$ à 1192.
 XXVIII [2 isomères (87/13) en CPV]: 25 h; —; —.
 XXIX [2 isomères (18/82) en CPV]: —; —; $\nu(\text{C=O})$ à 1712.
 PhSMe conduit après 12 h de réaction à 2 isomères (RMN).

Caractéristiques RMN des produits synthétisés

Composés. Caractéristiques RMN (δ (ppm); solvant CCl_4 ; réf. int. HCCl_3 à 7.27)

- III. 1 s (9H) à 0.06 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.09 (1 SiMe_3); 1 m (2 H) à 2.32. (2 $\text{CH—Si}\equiv$); 1 s (3 H) à 3.47 (C=C—OCH_3); 1 m (1 H) à 4.35 (CH=C); 1 m (2 H) à 5.41 (CH=CH).
- IV. 1 s (9 H) à 0.05 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.08 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.22 (1 OSiMe_3); 1 m (2 H) à 2.22 (2 $\text{CH—Si}\equiv$); 1 m (1 H) à 4.51 ($\text{CH=C—OSi}\equiv$); 1 m (2 H) à 5.38 (CH=CH). L'isomère minoritaire est à peine visible au niveau des SiMe_3 (déblindage < 0.01 ppm).
- V. 1 s (9 H) à 0.04 (1 SiMe_3); 1 M (1 H) de 1.90 à 2.22 (1 CH—Si); 1 m (2 H) à 2.43 ($\text{CH}_2\text{—CO}$); 1 m (2 H) à 2.75 ($\text{C=C—CH}_2\text{—CO}$); 1 m (2 H) à 5.68 (CH=CH).
- VII. 1 s (9 H) à 0.00 (1 SiMe_3); 1 m très aplati (1 H) vers 1.30 ($\text{CH—Si}\equiv$); 1 m (4 H) de 2.0 à 2.35 ($\text{CH}_2\text{—CO}$ et C=C—CH_2), 1d de triplets (1 H) à 5.84 (C=CH—CO) ($J_{2,3} \sim 10$ Hz, $J_{2,4} \sim 2$ Hz), 1 m (1 H) de 6.70 à 7.05 (CH=C—CO).
- VIII. 1 s (9 H) à 0.05 (1 SiMe_3); 2 s (3 H) à 1.21 et 1.37 (C—CH_3) isomères *cis* et *trans*; 1 m (3 H) à 1.56 ($\text{CH}_2\text{—CH—Si}$); 1 m (2 H) à 2.08 ($\text{C=C—CH}_2\text{—C—O}$); 1 s (1 H) (C—OH); 1 m (2 H) à 5.55 (CH=CH).
- IX. 1 s (9 H) à 0.12 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.20 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.30 (1 OSiMe_3); 1 m (3 H) à 1.78 (C=C—CH_3); 1 m (2 H) de 2.13 à 2.35 (2 $\text{CH—Si}\equiv$); 1 m (1 H) à 4.61 ($\text{CH=C—OSi}\equiv$); 1 m (1 H) à 5.19 (CH=C—Me).

- X. 1 s (9 H) à -0.13 (1 SiMe_3); 1 m (3 H) à 1.60 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1 m (1 H) à 1.78 (1 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (2 H) de 2.18 à 2.40 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$); 1 m (2 H) à 2.57 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$); 1 m (1 H) à 5.43 ($\text{CH}=\text{C}-\text{Me}$).
- X'. 1 s (9 H) à -0.17 (1 SiMe_3); 1 m (3 H) à 1.75 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1 m (5 H) de 1.84 à 2.25 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{Si}\equiv}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CO}$); 1 m (1 H) à 5.54 ($\text{CH}=\text{C}-\text{Me}$).
- XI. 1 s (9 H) à 0.16 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.19 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.33 (1 OSiMe_3); 1 m (3 H) à 1.77 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1 m (2 H) de 2.26 à 2.50 (2 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (1 H) à 4.67 ($\text{CH}=\text{C}-\text{OSi}\equiv$); 1 m (1 H) à 5.19 ($\text{CH}=\text{C}-\text{Me}$).
- XII. 1 s (9 H) à -0.07 (1 SiMe_3); 1 m (4 H) de 1.61 à 1.87 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ et $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (2 H) à 2.40 (CH_2-CO); 1 m (2 H) de 2.47 à 2.75 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$); 1 m (1 H) à 5.22 ($\text{CH}=\text{C}-\text{Me}$).
- XIII. Spectre très complexe, difficilement analysable, Référence 0 pour le premier pic SiMe_3 . 1 s (9 H) à 0.00 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.05 (1 SiMe_3); 1 m (2 H) à 2.27 (2 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (2 H) vers 2.60 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 1 m (3 H) à 3.40 ($\text{C}=\text{C}-\text{OCH}_3$); 1 m (1 H) à 4.31 ($\text{CH}=\text{C}-\text{OMe}$); 1 m très complexe (4 H) de 4.70 à 5.65 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{C}-\text{C}_3\text{H}_5$).
- XIV. 1 s (9 H) à -0.07 (1 SiMe_3); 1 m (1 H) de 1.74 à 1.96 (1 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (2 H) de 2.32 à 2.49 (CH_2-CO); 1 m (4 H) à 2.60 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$ et $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 1 m très complexe (4 H) de 4.65 à 5.80 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{C}-\text{C}_3\text{H}_5$).
- XV. 1 m très complexe (7 H) entre 1.38 et 2.89 ($\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{C}}{\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}-\text{C}=\text{C}$); 1 m (3 H) de 4.73 à 5.80 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1 d de doublets à 5.81 ($\text{C}=\text{CH}-\text{CO}$) ($J_{2,3}$ 10.5 Hz); 1 à 8 raies à 6.73 ($\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$) ($J_{2,4}$ 2 Hz).
- XVII. Spectre très complexe (souillé de XVIII), on reconnaît: 1 m (2 H) à 5.43 ($\text{CH}=\text{CH}$); 1 m (2 H) à 2.26 (2 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (3 H) à 1.67 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); signal très complexe au niveau des SiMe_3 .
- XVIII. 1 s (9 H) à 0.11 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.13 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.21 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.24 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.33 (1 OSiMe_3); 1 m (4 H) de 1.15 à 1.60 (4 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (3 H) à 1.76 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$).
- XIX. 1 s (9 H) à 0.02 (1 SiMe_3); 1 m (3 H) très complexe de 1.05 à 1.29 ($\text{C}-\text{CH}_3$); 1 m (1 H) vers 2.13 (1 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (1 H) de 2.33 à 2.57 ($\text{CH}-\text{CO}$); 1 m (2 H) à 2.79 ($\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$); 1 m (2 H) de 5.43 à 5.82 ($\text{CH}=\text{CH}$).
- XX. 1 s (9 H) à 0.06 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.10 (1 SiMe_3); 1 s (9 H) à 0.14 (1 SiMe_3); 1 d (3 H) à 1.07 et 1.19 ($\text{C}-\text{CH}_3$); 1 m (3 H) très complexe de 1.16 à 1.55 (3 $\text{CH}-\text{Si}\equiv$); 1 m (3 H) très complexe de 2.08 à 2.75 (1 $\text{CH}-\text{CO}$ et 1 CH_2-CO).
- Ph-SMe. Spectre difficile à analyser par suite de la présence de 2 isomères. On observe 5 s dans la région des groupes SiMe_3 entre 0.20 et 0.33 ; 1 m (1 H) dû à $\text{CH}=\text{C}-\text{S}$ présentant 4 raies à 6.06 , 6.15 , 6.24 et 6.29 ppm (spectre non interprété dans la région de SMe).

- XXI. 1 s (18 H) à 0.05 (2 SiMe₃); 1 s (18 H) à 0.20 (2 OSiMe₃); 1 d (2 H) à 2.22 (2 CH—Si≡) et 1 d (2 H) à 4.47 (2 CH=C—O—Si≡) (*J* 2 Hz).
- XXIV. Spectre dans CDCl₃, référence interne CHCl₃. 1 s (9 H) à 0.15 (1 SiMe₃); 1 m (5 H) de 2.05 à 2.70 (CH₂—CH—CH₂) 1 s (2 H) à 3.45
- $$\begin{array}{c} \text{Si}\equiv \\ | \\ \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \end{array}$$
- (CO—CH₂—CO).
- XXV. Massif complexe des SiMe₃dû à la présence de XXVI. 1 m (2 H) à 2.37 (2 CH—Si≡); 1 m (2 H) à 5.37 (CH=CH).
- XXVI. 1 s (18 H) à 0.04 (2 SiMe₃); 1 s (18 H) à 0.13 (2 SiMe₃); 1 s (18 H) à 0.22 (2 OSiMe₃); 1 m (2 H) à 1.28 (CH—CH); 1 m (2 H) à 1.76 (2
- $$\begin{array}{c} \text{Si}\equiv \quad \text{Si}\equiv \\ | \quad \quad | \\ \text{CH—CH} \end{array}$$
- CH—C=C).
- $$\begin{array}{c} \text{Si}\equiv \\ | \\ \text{CH—C=C} \end{array}$$
- XXIX. Les 3 SiMe₃ donnent un massif complexe vers 0.15 dû aux 2 isomères 1 m (3 H) de 1.02 à 1.50 (3 CH—Si≡), 1 m (4 H) de 2.10 à 2.52 (CH₂—CO—CH₂);

Bibliographie

- 1 M. Laguerre, J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) 49.
- 2 M. Laguerre, J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) C17.
- 3 E.M. Kaiser, *Synthesis*, (1972) 391.
- 4 L. Birkofer et N. Ramadan, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C41.
- 5 L. Birkofer et N. Ramadan, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C41.
- 6 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 7 E.L. Rabone et N.A.J. Rogers, *Chem. Ind.*, 44 (1965) 1836; cf. *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 17818g.
- 8 G. Stork et R.L. Danheiser, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1775.
- 9 R. Calas, J. Dunogués, J.-P. Pillot et N. Ardoïn, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 211.
- 10 Voir par exemple: A.G. Brook, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 95; A.W.P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 153; V. Chvalosvký, *Organometal. React.*, 3 (1970) 191; Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 355.
- 11 R. Calas et J. Dunogués, The chlorosilane/Mg(or Li)/donor solvent systems for synthesis, sous presse.