

Journal of Organometallic Chemistry, 185 (1980) 183–197
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**SUR L'OBTENTION HAUTEMENT REGIO- ET STEREOSELECTIVE
D'ÉNOXYSILANES PAR ACTION DU BIS(TRIMÉTHYLSILYL)
ACÉTAMIDE EN MILIEU HMPT SUR LES DÉRIVÉS CARBONYLES
ÉNOLISABLES**

JAMES DEDIER, PIERRE GERVAL et EMILE FRAINNET

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire associé au CNRS No. 35, Université
de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 15 mars 1979)

Summary

The authors describe a new and general method for the preparation of enoxysilanes by silylation of enolizable aldehydes and ketones by use of bis(trimethylsilyl)acetamide in HMPT, in the presence of very small quantities of sodium metal (or another basic agent) as catalyst. This method was found to proceed rapidly, with good yields, and is highly regio- and stereo-selective (giving the *Z* isomer, orientation resulting from kinetic control). A mechanism for this reaction and an interpretation of the observed regio- and stereo-selectivities are proposed.

Résumé

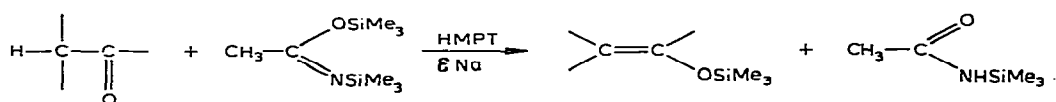
Les auteurs proposent une méthode nouvelle et générale de préparation d'énoxysilanes par silylation d'aldéhydes ou de cétones énolissables au moyen de bis(triméthylsilyl) acétamide en milieu HMPT et en présence de très faibles quantités de sodium (ou d'autre agent basique) comme catalyseur; la méthode présente l'intérêt d'être rapide, de donner de bons rendements et d'être fortement voire totalement régio- et stéréosélective (orientation sous contrôle cinétique; isomère *Z*). Un mécanisme de cette réaction est proposé ainsi qu'une interprétation des régio- et stéréosélectivités observées.

Parmi les nombreuses études relatives à diverses méthodes de préparation d'énoxysilanes peu de travaux ont fait intervenir la silylation de dérivés carbonyles énolissables au moyen du bis(triméthylsilyl) acétamide (BSA). A notre connaissance deux groupes de chercheurs seulement ont utilisé le BSA à cette fin; tout d'abord Klebe et al. [1] ont employé le BSA pour la silylation des

énols de β -dicétones ou de β -céto esters; puis Chambaz et al. [2-4], au cours d'études sur l'analyse par CPV d'hormones stéroïdes, ont utilisé et recherché diverses méthodes de silylation des fonctions alcools et cétones; ils ont ainsi obtenu la transformation en énoxysilanes de certaines cétones stéroïdes au moyen de BSA ou de BSTFA (bis(triméthylsilyl)trifluoro acétamide) en présence de quantités très élevées d'un acétate alcalin comme catalyseur; mais la réaction est lente et cette méthode semble surtout convenir lorsque le groupe carbonyle est activé par la présence en α d'un groupe OH ou d'une double liaison éthylénique.

Nous présentons ici une méthode nouvelle et générale de préparation d'énoxysilanes par silylation, dans des conditions particulières, d'aldéhydes ou de cétones énolisables au moyen de BSA; cette méthode présente l'intérêt d'être rapide, de donner de bons rendements et quand plusieurs énoxysilanes peuvent se former d'être en général hautement voire totalement régio- et stéréosélective; à divers égards elle se révèle complémentaire des autres méthodes connues jusqu'à présent.

En effet, dans le présent travail nous montrons que le BSA en présence d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et d'une trace de sodium permet de transformer les aldéhydes et les cétones énolisables en énoxysilanes de façon rapide et quasi quantitative, même avec des dérivés carbonylés assez fortement encombrés; les rendements finaux en énoxysilanes isolés sont essentiellement tributaires des pertes occasionnées par leur extraction du milieu réactionnel:



Dans le cas des cétones substituées en α du CO par un ou des groupes hydrocarbonés saturés, lorsque deux orientations différentes de l'énolisation sont possibles on observe le plus souvent une forte ou même une totale régiosélectivité correspondant à la formation des énoxysilanes les moins substitués (contrôle cinétique) même dans des conditions expérimentales qui auraient pu être favorables à un contrôle thermodynamique par intervention d'un équilibre entre les anions énolates intermédiaires.

Quand les énoxysilanes formés peuvent présenter l'isomérisie géométrique *Z,E* on constate que la réaction se révèle en général totalement stéréosélective avec les cétones et fortement stéréosélective avec les aldéhydes, l'isomère *Z* étant dans tous les cas privilégié.

1. Résultats

(1) Obtention des énoxysilanes

Les études d'évolution du milieu réactionnel nous ont montré qu'en présence d'HMPT et d'une trace de sodium le BSA (pris en léger excès) entraîne la formation, habituellement très rapide, des énoxysilanes et qu'ensuite, dans ce milieu, certains énoxysilanes s'isomérisent et que tous se dégradent plus ou moins vite; il en résulte que pour la préparation des énoxysilanes il y a souvent intérêt à stopper l'évolution du milieu réactionnel (cf. partie expérimentale) peu après la

fin de leur formation qui s'est révélée généralement à peu près quantitative; les rendements finaux en énoxysilanes isolés, meilleurs à partir d'une cétone que d'un aldéhyde, dépendent donc essentiellement des pertes occasionnées par les opérations d'extraction; quand il se forme des énoxysilanes isomères nous avons vérifié, par CPV et RMN, que leurs pourcentages relatifs sont pratiquement les mêmes avant et après extraction.

Contrairement au cas de la silylation des cétones en milieu HMPT au moyen de disilanes [5] le mode d'addition des réactifs n'a pas ici d'influence décisive, la réaction restant toujours sous contrôle cinétique; ainsi parmi les trois modes opératoires utilisés (cf. partie expérimentale), la méthode "2" (addition du sodium au mélange "dérivé carbonylé/BSA/HMPT"), bien qu'elle soit la plus favorable à la participation de l'équilibre entre les anions énolates intermédiaires, entraîne, habituellement, la formation des énoxysilanes correspondant à une régiosélectivité sous contrôle cinétique avec faible, voire sans, participation de cet équilibre; toutefois dans le cas particulier de la méthylbenzylcétone, peu favorable à la formation de l'énoxysilane le moins substitué, on améliore un peu l'obtention de cet isomère (essai 21 bis, Tableau 2) en utilisant la méthode "3" la plus favorable au contrôle cinétique de la réaction (addition goutte à goutte de la cétone au mélange "BSA/HMPT/sodium").


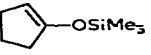
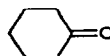
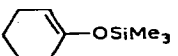
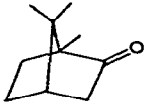
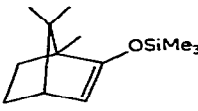
Dans les Tableaux 1 et 2 sont consignés quelques uns des essais réalisés

En ce qui concerne les rendements globaux en énoxysilanes, après extraction, nous remarquerons que, d'une façon générale, ils sont, en moyenne, analogues à ceux donnés par la plupart des autres méthodes [6-14] encore que dans certains cas on puisse noter des différences significatives en faveur de l'une ou l'autre des méthodes; par exemple dans le cas particulier du camphre la méthode de Simchen et al. [13] est préférable; quand on part de cétones la méthode de Nakamura [14] permet dans certains cas d'obtenir les énoxysilanes avec des rendements plus ou moins supérieurs à ceux donnés ici par le BSA mais elle ne convient pas pour les aldéhydes, l'agent de silylation utilisé, le triméthylsilylacétate d'éthyle, donnant un adduit avec ce type de dérivé carbonylé [14-15]; par ailleurs dans le cas de l'énoxysilane que nous avons obtenu à partir de l'éthanal (Tableau 1, essai No. 1) une méthode particulière permet de le préparer à partir du tétrahydrohydrofuranne [16] avec un rendement bien supérieur (83%).

Dans le cas des cétones dissymétriques du Tableau 2 nous noterons que du point de vue régiosélectivité, en dehors des cas où l'un des C en α du CO est substitué par au moins un groupe phényle (essais No. 21, 21 bis, et 24), les énoxysilanes majoritaires sont ceux dans lesquels la double liaison C=C s'est formée du côté le moins substitué ou le moins encombré. Avec les cétones du type $\text{MeCOCH}_2\Sigma$ où $\Sigma = \text{Me, Et, i-Pr, i-Bu}$ (essais No. 17 à 20), l'orientation $\text{CH}_3 > \text{CH}_2$ est plus accusée quand le groupe Σ est encombrant ($\Sigma = \text{i-Pr, i-Bu}$ (essais No. 19 et 20)); lorsque $\Sigma = \text{Ph}$ (essais No. 21 et 21 bis) le sens de l'orientation est inversé ($\text{CH}_2 > \text{CH}_3$) mais remarquons que l'on peut arriver quand même à obtenir un pourcentage relatif de 25% (et même plus) de l'énoxysilane le moins substitué alors que la méthode décrite par ailleurs [6] (action, successivement dans le DME de $\text{i-Pr}_2\text{NLi}$ puis de Me_3SiCl) habituellement très efficace pour obtenir les énoxysilanes les moins substitués (contrôle cinétique) ne semble pas conduire dans ce cas à des quantités décelables de cet isomère; toutefois selon [14] on peut arriver à un rapport 52/38 en faveur de l'isomère le moins substitué.

TABLEAU 1

ACTION DU BSA SUR DES DERIVES CARBONYLES OU UN SEUL TYPE D'ORIENTATION DE L'ENOLISATION EST POSSIBLE

No. essai	Dérivé carbonylé	Méthode ^a	Énoxysilanes	Z(%)	E(%)	Rdt. (%)
1	MeCHO	1a	H ₂ C=CHOSiMe ₃			55 ^b
2	i-PrCHO	1a	Me ₂ C=CHOSiMe ₃			64 ^b
3	MeCOMe	1a	H ₂ C=C(Me)OSiMe ₃			73 ^c
4	MeCO-t-Bu	1a	H ₂ C=C(t-Bu)OSiMe ₃			82 ^b
5	i-PrCO-i-Pr	1b	Me ₂ C=C(i-Pr)OSiMe ₃			80 ^c
6		1a				81 ^c
7		1a				86 ^c
8	MeCOPh	1a	H ₂ C=C(Ph)OSiMe ₃			81 ^c
9		2b				46 ^c
10	MeCH ₂ CHO	1a	MeCH=CHOSiMe ₃	100	0	42 ^c
11	EtCH ₂ CHO	1a	EtCH=CHOSiMe ₃	79	21	57 ^c
11 bis	EtCH ₂ CHO	2a	EtCH=CHOSiMe ₃	70	30	57 ^c
12	i-PrCH ₂ CHO	2a	i-PrCH=CHOSiMe ₃	82	18	32 ^b
13	t-BuCH ₂ CHO	1a	t-BuCH=CHOSiMe ₃	67	33	27 ^b
14	MeCH ₂ COEt	2a	MeCH=C(Et)OSiMe ₃	100	0	80 ^b
15	MeCH ₂ CO-t-Bu	1a	MeCH=C(t-Bu)OSiMe ₃	100	0	70 ^b
16	MeCH ₂ CO [?] h	1a	MeCH=C(Ph)OSiMe ₃	90	10	83 ^c

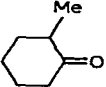
^a Méthodes: (1) Addition progressive "cétone + BSA" à "HMPT + Na"; (2) "Na" ajouté au mélange "cétone + HMPT + BSA"; (3) addition goutte à goutte de la cétone au mélange "BSA + HMPT + Na"; (a) température ambiante; (b) 40–50°C. ^b Rendement calculé après séparation des énoxysilanes. ^c Rendement calculé par CPV avec le mélange brut obtenu après lavage et après élimination du solvant.

Avec EtCOCH₂CH(Me)Et (essai No. 22) où il y a cette fois compétition d'orientation entre deux CH₂ substitués par des groupes d'encombrements très différents la réaction se porte exclusivement du côté le moins encombré; il en est de même lors de la compétition CH₃/CH dans le cas de MeCOCHMe₂ (essais No. 23 à 23ter) alors qu'aucune autre méthode n'a permis d'obtenir d'aussi bons résultats; par contre avec MeCOCHPh₂ (essai No. 24) du fait de la présence des groupes phényles c'est l'énoxysilane le plus substitué qui se forme essentiellement. Lors de compétitions CH₂/CH l'orientation prédominante se fait encore du côté le moins substitué comme on peut le vérifier avec la méthyl-2 cyclohexanone (essai No. 26) et encore mieux avec EtCO-i-Pr (essai No. 25) où la réaction a lieu seulement du côté CH₂; si dans le cas de la méthyl-2 cyclohexanone la régiosélectivité est moins bonne que celle donnée par [6] (plus de 98% confirmés en [17]), on retrouve que pour EtCO-i-Pr comme pour MeCO-i-Pr la régiosélectivité est ici exceptionnelle.

Finalement quand il n'y a aucun groupe phényle sur les atomes de carbone situés en α du CO on observe une régiosélectivité CH₃ > CH₂ > CH du type de

TABLEAU 2

ACTION DU BSA SUR DES CÉTONES OU DEUX TYPES D'ORIENTATION DE L'ENOLISATION SONT POSSIBLES

No. essai	Cétone	Méthode ^a	Enoxysilanes	Iso-mère (%)	Z(%)	Rdt. (%)
17	MeCOCH ₂ Me	1a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{OSiMe}_3 \\ \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	55 45	100	78 ^c
17 bis	MeCOCH ₂ Me	2a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{OSiMe}_3 \\ \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	58 42	100	77 ^b
17 ter	MeCOCH ₂ Me	3	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{OSiMe}_3 \\ \text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	53 47	100	73 ^b
18	MeCOCH ₂ Et	2a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{n-Pr})\text{OSiMe}_3 \\ \text{Et-CH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	60 40	100	68 ^b
19	MeCOCH ₂ -i-Pr	1a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-i-Pr})\text{OSiMe}_3 \\ \text{i-PrCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	79 21	100	74 ^b
20	MeCOCH ₂ -i-Bu	2a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-i-Bu})\text{OSiMe}_3 \\ \text{i-BuCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	90 10	100	71 ^b
21	MeCOCH ₂ Ph	2a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{OSiMe}_3 \\ \text{PhCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	15 85	100	73 ^b
21 bis	MeCOCH ₂ Ph	3	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{OSiMe}_3 \\ \text{PhCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	25 75	98 (2% <i>E</i>)	65 ^b
22	EtCOCH ₂ CH-(Me)Et	2b	$\begin{cases} \text{MeCH}=\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{Et}]\text{OSiMe}_3 \\ \text{Et}(\text{Me})\text{CHCH}=\text{C}(\text{Et})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	100 0	100	70 ^b
23	MeCOCHMe ₂	1a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{i-Pr})\text{OSiMe}_3 \\ \text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	100 0		87 ^b
23 bis	MeCOCHMe ₂	2a	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{i-Pr})\text{OSiMe}_3 \\ \text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	100 0		67 ^b
23 ter	MeCOCHMe ₂	3	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{i-Pr})\text{OSiMe}_3 \\ \text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	100 0		62 ^b
24	MeCOCHPh ₂	2b	$\begin{cases} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{OSiMe}_3 \\ \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	5 95		20 ^b
25	EtCO-i-Pr	2a	$\begin{cases} \text{MeCH}=\text{C}(\text{i-Pr})\text{OSiMe}_3 \\ \text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{OSiMe}_3 \end{cases}$	100 0		77 ^b
26		2a	$\begin{cases} \text{Cyclohex-2-en-1-yl OSiMe}_3 \\ \text{Cyclohex-3-en-1-yl OSiMe}_3 \end{cases}$	75 25		80 ^b

^a, ^b, ^c Voir légendes Tableau 1.

celle observée par House et al. [6] lorsqu'ils opèrent sous contrôle cinétique.

Du point de vue de la stéréosélectivité relative à l'isomérisation *Z* et *E* nous remarquerons dans le cas des aldéhydes (Tableau 1) une très forte prédominance de l'isomère *Z* alors qu'avec les cétones (Tableaux 1 et 2) il s'agit, habituellement, d'une totale stéréosélectivité en faveur de la forme *Z*, ce qui n'a pas lieu en général avec les autres méthodes dont nous connaissons la stéréosélectivité [5 à 14] * qui conduisent toujours à des mélanges d'isomères *Z* et *E* sauf avec la

* Dans le brevet [7] les régio- et stéréosélectivités ne sont pas abordées mais, d'après nos synthèses selon cette méthode, elles correspondent à une orientation type thermodynamique avec formation de mélange *Z* + *E*.

méthode citée en [14] où, avec les cétones, la stéréosélectivité est analogue à celle que nous observons ici. Dans les exemples nombreux où avec la présente méthode il ne se forme pas d'isomère *E* il est possible d'isoler l'énoxysilane de structure *Z* soit directement (dans divers cas) soit après élimination par CPV préparative de l'énoxysilane isomère de chaîne dû à l'orientation concurrentielle de l'énolisation; cela nous a aidé, comme nous le verrons ultérieurement, à préciser diverses propriétés physicochimiques de ces isomères *Z* et *E* dont la séparation par CPV est soit difficile (pour les dérivés d'aldéhydes) soit des plus problématiques (dans le cas de la plupart des dérivés des cétones).

(2) Réactions postérieures à la formation des énoxysilanes

Quand on laisse évoluer le milieu réactionnel, après la fin de formation des énoxysilanes, on observe avec certains d'entre eux tout d'abord une isomérisation, qui peut présenter de l'intérêt comme nous le verrons, et dans tous les cas finalement une disparition plus ou moins lente des énoxysilanes par suite de dégradations qui s'accompagnent de la formation d'hexaméthylidisiloxane et de résidus organiques plus ou moins condensés.

Cette isomérisation intervient uniquement dans le cas des énoxysilanes obtenus à partir de cétones aliphatiques de la forme MeCOCH_2R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Bu}$) (compétition d'énolisation CH_3/CH_2) ou à partir de la méthyl-2 cyclohexanone; cette isomérisation entraîne la passage de la forme la moins substituée à la forme la plus substituée qui arrive à prédominer très largement sans perte, pratiquement, d'énoxysilane; lorsqu'on part des cétones aliphatiques précédentes il y a ainsi passage de l'énoxysilane à double liaison en bout de chaîne (formé sous contrôle cinétique), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2\text{R}$ à l'isomère $\text{Me}(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{CHR}$ (correspondant au contrôle thermodynamique) qui se révèle encore uniquement de

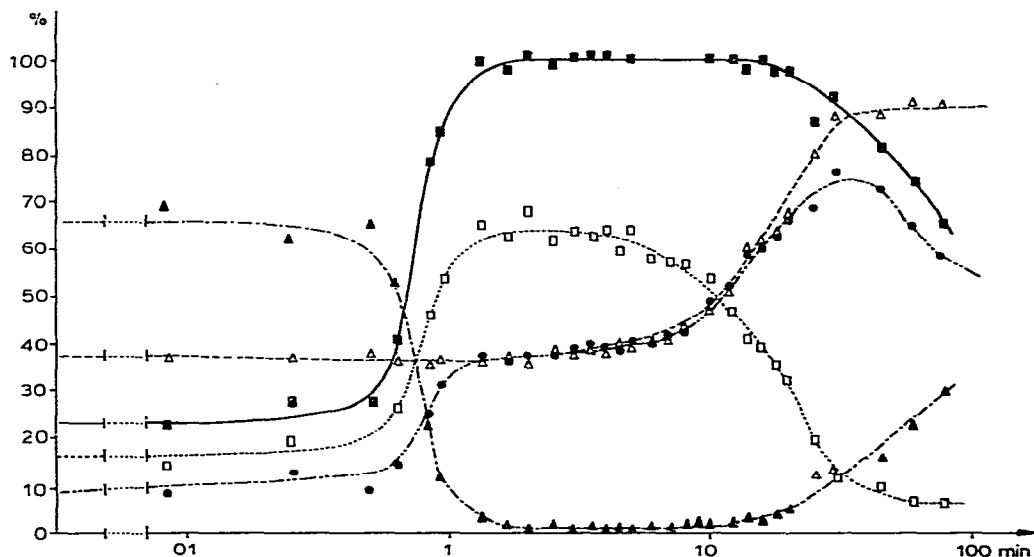


Fig. 1. — ■ — Rdt. (%) global des énoxysilanes par rapport à la butanone initiale; □ — Rdt. (%) en triméthylsiloxy-2 butène-1 (A) par rapport à la butanone initiale; ● — Rdt. (%) en triméthylsiloxy-2 butène-2 (B) par rapport à la butanone initiale; Δ — % relatif de B/(A + B); ▲ — % de butanone restante.

forme *Z*; dans de tels cas il est donc possible d'obtenir avec de bons rendements l'isomère le plus substitué sous forme *Z* uniquement alors que les autres méthodes donnent toujours des mélanges *Z* + *E*.

La Fig. 1 résume les principaux résultats obtenus lors de l'étude de l'évolution du milieu réactionnel dans le cas de la butanone (méthode 2a); on remarque tout d'abord la formation très rapide des énoxysilanes (environ en 1.5 min) puis après un court palier (3—4 min), l'isomérisation qui entraîne la disparition du triméthylsiloxy-2 butène-1 (A) au profit du triméthylsiloxy-2 butène-2 (B) (toujours *Z*), pratiquement sans diminution du rendement global en énoxysilanes. Dans d'autres cas l'isomérisation et la dégradation se révèlent beaucoup plus lentes (ex. méthyl-2 cyclohexanone, partie expérimentale).

Notons que nous avons vérifié par des essais témoins (partie expérimentale, § G et H) que durant la période de formation des énoxysilanes il n'intervient pas de façon appréciable, de réaction d'isomérisation (ni de dégradation d'ailleurs), tout au moins quand on évite d'opérer à chaud, de sorte que les rendements en énoxysilanes isomères trouvés en fin de zone de formation (§ I(1)) correspondent bien à la régiosélectivité de la réaction de silylation.

Par ailleurs, avec les énoxysilanes dérivés de cétones il ne semble pas intervenir habituellement, à température ordinaire, dans nos conditions expérimentales usuelles, d'isomérisation de type *Z*, *E*; toutefois si l'isomérisation est réalisée à chaud il se forme de l'isomère *E* (ex. pentanone-3, partie expérimentale). Avec les énoxysilanes d'aldéhydes rien de significatif n'a été obtenu, à température ordinaire, du point de vue isomérisation *Z*, *E*; cependant, dans le cas du propanal lorsque l'énoxysilane a été préparé dans des conditions qui engendrent seulement l'isomère *Z* on constate qu'à température ambiante cet énoxysilane se dégrade lentement dans ce milieu sans s'isomériser (mais à chaud il apparaît de la forme *E*).

(3) Influence de divers facteurs sur la formation des énoxysilanes

En dehors de l'influence du sens de l'addition, déjà envisagée, nous avons recherché l'influence éventuelle des facteurs suivants; quantités d'HMPT et de BSA, température, nature du solvant, quantités et nature du catalyseur. Le plus souvent les essais témoins ont été réalisés avec la butanone.

Dans des études d'évolution du milieu réactionnel effectuées suivant la méthode 2a nous avons constaté qu'en présence, très sensiblement, des mêmes quantités de cétone, de BSA et de sodium, l'augmentation du rapport HMPT/butanone avait deux types d'effets: augmentation des vitesses des réactions et particulièrement des vitesses d'isomérisation et de dégradation, et croissance, avec les fortes teneurs en HMPT, du pourcentage relatif de l'isomère (A) (on est arrivé ainsi à 66% de (A) pour un rapport HMPT/butanone de 2.97 au lieu de 55% quand ce rapport est de 0.26).

En ce qui concerne l'influence de la teneur du milieu en BSA, on peut tout d'abord remarquer qu'un léger excès (environ 10%) suffit pour que la réaction de formation des énoxysilanes soit rapidement totale. L'emploi de fortes quantités de BSA, par exemple le double de la quantité théorique, a surtout pour effet de ralentir la vitesse d'isomérisation des énoxysilanes.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'influence de la température, il ressort d'essais comparatifs réalisés avec la butanone, entre 0 et 50°C, qu'en dehors de la modifi-

cation attendue des vitesses des diverses réactions mises en jeu, le principal fait notable est l'apparition à chaud de l'isomère *E* pour l'énoxysilane (B) (des teneurs de 10 à 25% en cet isomère ont été repérées à 50–52°C après plus ou moins d'isomérisation (de A en B) qui se révèle extrêmement rapide à ces températures).

Du point de vue influence de la nature du solvant nous noterons que, jusqu'à présent, c'est l'HMPT qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats; en présence de solvants tels que PhH, Et₂O, THF, DMSO, DMF, TMU * la réaction ne se fait pas, et avec des mélanges d'HMPT et de l'un des solvants précédents les résultats sont moins bons qu'avec HMPT seul.

Si le choix du solvant demeure limité, des essais préliminaires ont fait apparaître beaucoup plus de possibilités du point de vue de la nature du catalyseur, encore que le sodium s'avère particulièrement efficace même à des doses extrêmement faibles (habituellement nous avons utilisé environ 10 mg de Na pour 0.1 mol de cétone; avec la butanone nous avons encore observé la formation des énoxysilanes puis leur isomérisation avec 1 mg de sodium seulement.

En milieu HMPT la silylation de la cétone par le BSA est si facile que, dans le cas de la butanone, nous avons même pu observer, en absence de catalyseur, la formation d'un peu d'énoxysilane: (20 à 30%, avec les proportions habituelles d'isomères A/B (*Z*) 60/40), mais le rendement global ne s'accroît que lentement en fonction du temps; avec un rapport HMPT/butanone 2.7 il passe par un maximum d'environ 50% au bout de plus de 6 h; à 50°C le rendement maximum (d'environ 55%) est atteint en 4 h; ensuite la dégradation l'emporte et le rendement global diminue mais, fait remarquable, sans que se manifeste d'isomérisation.

Du point de vue influence de la nature du catalyseur on peut noter, tout d'abord, que si l'on remplace le sodium par du potassium la formation des énoxysilanes est également rapide et les résultats analogues bien que le rendement global en énoxysilanes isolés ait tendance à être un peu inférieur (ainsi avec la pentanone-3 on obtient encore uniquement l'isomère *Z* mais avec un rendement de 65% au lieu de 75%). Le lithium, au contraire, manifeste une activité catalytique beaucoup plus faible et le calcium ou le magnésium n'en ont aucune.

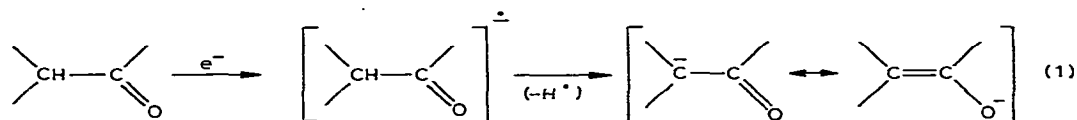
Par contre des agents basiques variés semblent pouvoir catalyser ces réactions. Bien que ce problème soit en cours d'étude, notons, dès à présent, qu'il convient d'éviter les bases trop fortes, comme la soude caustique ou les alcoolates et énoates de sodium qui entraînent des dégradations beaucoup trop rapides; avec des bases beaucoup plus faibles, comme par exemple les acétates de sodium ou de potassium, le cyanure et le sulfocyanure de sodium, la catalyse de la formation des énoxysilanes est encore efficace dans le cas de cétones suffisamment réactives; ainsi avec la butanone et de faibles quantités d'acétate de potassium comme catalyseur, on obtient rapidement la transformation en énoxysilanes A et B (*Z*), toujours dans le rapport A/B (*Z*) 60/40, mais, fait remarquable, sans que se manifeste cette fois d'isomérisation, ni guère de dégradation, après plus de 2 h de séjour des énoxysilanes dans ce milieu; par contre avec les cétones peu réactives telles que la diisopropylcétone et le camphre ce catalyseur ne convient plus.

* TMU = tétraméthyl urée.

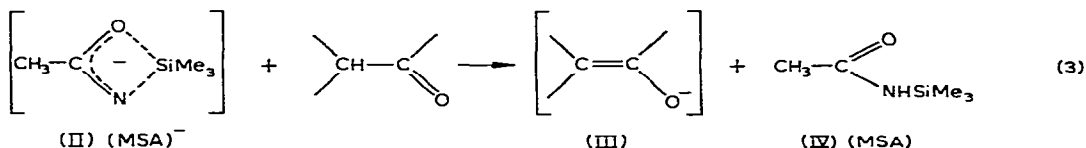
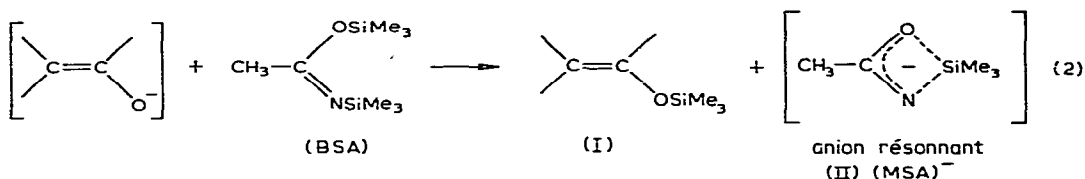
II. Discussion

(1) Mécanisme de la formation d'énoxysilanes

La réaction de la cétone sur le BSA pouvant être catalysée, en milieu HMPT, par de faibles quantités de base, on en déduit que lorsqu'on opère en présence d'un peu de sodium ce dernier (pratiquement non consommé en fin de formation des énoxysilanes) serait à l'origine de la formation de traces d'anions énolates par suite d'une donation d'électrons à la cétone (éq. 1) puis l'anion énolate déclan-



cherait la propagation en chaîne par l'intervention d'anions (réactions 2 et 3) sans nouvelle consommation de sodium si ce n'est, de temps à autre, par suite de la capture par une molécule de cétone d'un électron provenant du sodium (éq. 1).



Nous avons vérifié que l'acétamide monosilicié (MSA) formé ne réagit pas dans les conditions de la réaction; quant au symbole utilisé pour l'anion (II) (MSA)⁻ il traduit à la fois les possibilités de délocalisation électronique et de liaison partielle éventuelle du silicium avec l'oxygène et l'azote.

(2) Régio- et stéréosélectivité dans la formation des énoxysilanes

Du point de vue régiosélectivité nous avons vu que même lorsqu'on opère dans des conditions favorables à l'établissement de l'équilibre entre anions énolates l'orientation est tout de même de type cinétique. Or on sait (par ex. 18) que la formation des énolates alcalins correspond à l'orientation CH₃ > CH₂ > CH aussi bien sous contrôle cinétique que thermodynamique (sauf cas particuliers, telle la méthyl-2 cyclohexanone où l'orientation à l'équilibre est CH > CH₂); par contre la silylation des énolates alcalins sous contrôle thermodynamique conduit [6] préférentiellement, et de façon générale, aux énoxysilanes les plus substitués ce qui traduit, pour cette O-substitution, une réactivité en sens inverse du précédent correspondant à l'orientation, cette fois, CH > CH₂ > CH₃. On est ainsi conduit à estimer que, dans notre cas, la silylation des anions énolates par le BSA, agent de silylation puissant, est si rapide que même les anions les moins

réactifs (les moins substitués) réagissent si vite que l'équilibre entre anions énolates ne joue plus (ou guère) même dans des conditions qui auraient pu être favorables à son intervention; la forte voire la totale régiosélectivité, observée est donc attribuable à ce que, dans la propagation de la réaction, l'étape "3", qui fait intervenir l'arrachement d'un proton de la cétone par l'anion $(MSA)^-$, est hautement régiosélective sans doute pour des raisons essentiellement stériques.

Du point de vue stéréosélectivité la formation quasi exclusive de la structure (*Z*) semble également attribuable à des facteurs stériques si l'on admet que, pour des raisons électroniques, dans l'état de transition la liaison C—H attaquée par la base $B^- = (MSA)^-$ doit tendre à être orthogonale au plan des liaisons σ du groupe carbonyle de façon à favoriser au mieux l'établissement du caractère de double liaison C=C de l'anion énolate. Si nous prenons par exemple le cas d'une cétone de la forme RCH_2COCH_3 on peut, en effet, se rendre compte, au moyen de modèles moléculaires, que, des quatre conformations où une liaison C—H du groupe CH_2 est orthogonale au plan contenant le groupe $>C=O$, seules les deux conformations (Fig. 2, A et B) conduisant à l'isomère (*Z*) ne font pas intervenir de tensions stériques entre R et CH_3 alors que les deux autres (Fig. 2, C et D) qui conduiraient à l'isomère (*E*) entraîneraient de nettes interactions stériques.

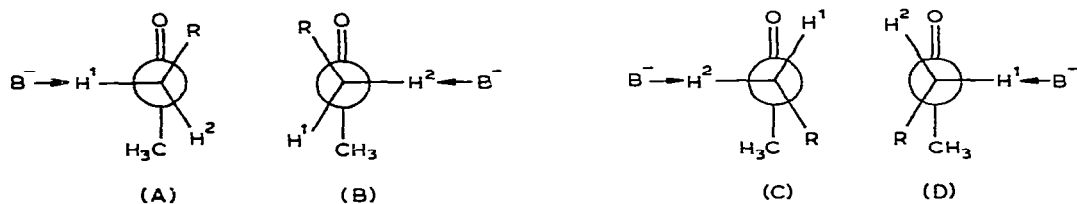


Fig. 2.

Le fait que la stéréosélectivité en faveur de la structure (*Z*) soit ici très supérieure à celle donnée par la plupart des autres méthodes [5–13] semble attribuable à ce que dans notre cas, la propagation de la réaction se fait par l'intermédiaire d'anions énolates exempts de cations antagonistes de sorte que la différence de tensions stériques entre les formes (*Z*) et (*E*) est maximum, alors que, par exemple, quand on passe par l'intermédiaire d'énolates alcalins [6,19], dans l'énolate en cours de formation ou formé l'oxygène est plus ou moins associé à un antagoniste métallique avec cage de solvation ce qui fait intervenir de nouveaux types de tensions stériques plus fortes cette fois [19] pour la forme (*Z*) que pour la forme (*E*); il paraît alors normal que la forme (*Z*) soit moins favorisée.

Par ailleurs l'apparition d'un peu de forme (*E*) pour peu que l'on chauffe indique que les différences de contraintes pour aboutir à l'un ou l'autre isomère sont tout de même relativement faibles.

Partie expérimentale

A. Analyses physicochimiques

Les analyses par CPV ont été effectuées avec des appareils Hewlett—Packard

"5750" et Intersmat "IGC 15" équipés de colonnes de 2 m remplies de Carbowax 20 M, ou de silicones SE 30, à 10% sur Chromosorb W, détecteur catharomètre, gaz vecteur: helium. Certains isomères d'énoxysilanes n'ont pu être obtenus purs que par CPV préparative (appareil Carlo-Erba "Fractovap P" muni de colonnes des types précédents).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un instrument à réseaux Perkin-Elmer "457". Les spectres RMN ont été réalisés sur des appareils Varian "A60A" et Perkin-Elmer "R12" et R24B".

La détermination de la nature des différents énoxysilanes isomères obtenus a été faite essentiellement par RMN; en particulier la différenciation des isomères *Z* et *E* est basée, dans le cas des dérivés d'aldéhydes, sur les différences de couplages éthyléniques 3J et, dans le cas des dérivés de cétones, sur les valeurs des déplacements chimiques des protons éthyléniques en considérant [6,20] que le proton en position *cis* par rapport au groupe OSiMe₃ se trouve habituellement à champ plus faible que le proton *trans*.

Les analyses ont été effectuées par le Service de Microanalyse du CNRS et sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

B. Produits chimiques utilisés

L'HMPT a été distillé sur hydrure de calcium avant utilisation.

Les dérivés carbonylés commerciaux ont été séchés sur tamis moléculaire 3Å et distillés avant emploi.

Le t-butylacétaldéhyde a été préparé par oxydation du diméthyl-3,3 butanol-1 obtenu par hydroboration du diméthyl-3,3 butène-1 [21].

Le bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA) a été obtenu par action du triméthylchlorosilane sur l'acétamide dans la triéthylamine [1].

C. Modes opératoires pour la formation et l'isolation des énoxysilanes

(1) Formation des énoxysilanes

(a) *Méthode 1.* Dans un ballon, contenant, sous argon, l'HMPT et un fragment de sodium fraîchement coupé (10 mg environ), on verse, à température ambiante (méthode 1a), par petites fractions, en 5 min environ, le mélange du dérivé carbonylé (0.1 mol) et de BSA. La réaction est immédiate et légèrement exothermique surtout avec les aldéhydes. Cette réaction a aussi été effectuée suivant le même protocole à une température de 40–50°C (méthode 1b).

(b) *Méthode 2.* Dans un ballon on mélange successivement, sous argon et à température ambiante (méthode 2a), l'HMPT, le dérivé carbonylé (0.1 mol) et le BSA puis on introduit le fragment de sodium. La formation, parfois un peu exothermique, des énoxysilanes est le plus souvent très rapide; elle dure de moins d'une minute à quelques minutes (4–5 min); toutefois dans le cas de cétones peu réactives (par ex. diisopropylcétone et camphre) on a été amené à chauffer vers 40–50°C (méthode 2b).

(c) *Méthode 3.* On additionne goutte à goutte, à température ambiante, le dérivé carbonylé au mélange HMPT/BSA/eNa. La transformation de la cétone étant en général très rapide, l'addition dure environ 5 min pour 0.1 mol de cétone (des durées d'addition beaucoup plus lentes sont plutôt nuisibles du fait des possibilités d'isomérisation puis de dégradation des énoxysilanes formés).

Avec les modes d'addition progressive des méthodes 1 et 3 le milieu réactionnel

s'échauffe très peu ce qui présente de l'intérêt surtout dans le cas des aldéhydes dont les énoxysilanes sont relativement fragiles dans ce milieu.

(2) Isolation des énoxysilanes

Dans les opérations conduites en vue de la préparation des énoxysilanes on stoppe l'évolution du milieu réactionnel dès la fin de leur formation; pour cela on enlève le catalyseur (ici Na) apparemment intact et on procède aussitôt aux opérations permettant de les isoler; habituellement on dilue le milieu réactionnel avec 100 cm³ de pentane puis on refroidit à 0°C avant de laver successivement avec 50 cm³ d'eau, 20 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5% puis avec de l'eau jusqu'à pH 6-7. Toutes les solutions de lavages sont refroidies à 0°C avant emploi et les opérations sont conduites le plus rapidement possible. Après séchage de la solution pentanique sur sulfate de sodium, le solvant est éliminé par évaporation, et l'énoxysilane est isolé par distillation. L'ensemble de ce mode d'extraction sera noté par la suite "α". Remarquons que dans le cas de l'acétone la distillation finale est remplacée par une CPV préparative car le point d'ébullition de l'énoxysilane de cette cétone est voisin de celui de l'hexaméthyl-disiloxane (provenant essentiellement de l'hydrolyse de MeCONHSiMe₃ formé au cours de la silylation).

Parfois des variantes ont été apportées dans le mode d'extraction: lavage à température ambiante en milieu acide (mode β) ou en milieu neutre (mode γ); distillation directe sous vide des produits de la réaction sans lavage préalable (mode δ).

Dans la liste récapitulative suivante on donne successivement le No. de l'essai, le mode d'extraction et les rapports molaires HMPT/dérivé carbonyle et BSA/dérivé carbonyle. 1; δ; 0.28; 1.01. 2; δ; 0.07; 1.01. 3; α; 0.27; 1.06. 4; α; 0.28; 1.23. 5; α; 0.31; 1.13. 6; β; 0.18; 1.33. 7; α; 0.28; 1.23. 8; γ; 0.28; 1.12. 9; α; 0.56; 1.06. 10; α; 0.28; 1.47. 11; α; 0.27; 1.18. 11 bis; α; 0.28; 1.23. 12; α; 1.12; 1.49. 13; α; 0.28; 1.06. 14; α; 0.39; 1.18. 15; α; 0.28; 1.06. 16; β; 0.43; 1.36. 17; α; 0.28; 1.48. 17 bis; α; 1.06; 1.22. 17 ter; α; 0.51; 1.21. 18; α; 1.07; 1.10. 19; δ; 0.28; 1.48. 20; α; 1.11; 1.08. 21; α; 0.97; 1.12. 21 bis; α; 1.02; 1.21. 22; α; 1.12; 1.08. 23; δ; 0.07; 1.01. 23 bis; α; 0.87; 1.21. 23 ter; α; 1.12; 1.08. 24; α; 1.34; 1.06. 25; α; 0.28; 1.47. 26; δ; 0.43; 1.18.

D. Exemples d'études de l'évolution du milieu réactionnel

(1) Butanone

L'appareil utilisé consiste en un ballon à deux tubulures dont l'une est munie d'une thermomètre plongeant dans le milieu réactionnel l'autre étant équipée d'un septum à travers lequel sont effectués les prélèvements pour analyses.

Dans l'exemple illustré par la Fig. 1 on a mélangé dans le ballon, sous argon et à température ambiante, 1.7999 g (25.0 mmol) de cétone, 10.5983 g (52.21 mmol) de BSA et 10.3219 g (57.60 mmol) d'HMPT; après une prise d'échantillon de ce mélange en vue d'analyse, on introduit le sodium; la réaction démarre instantanément; le milieu s'échauffe d'une dizaine de degrés en 1 minute puis se refroidit progressivement durant environ 10 min avec retour à peu près à la température ambiante; ensuite un nouvel accroissement de température intervient mais il est beaucoup moins marqué que le premier (il atteint 4 à 5 degrés en 20 min environ) et il correspond à la phase de décomposition de l'énoxysilane avec disparition du

catalyseur. En vue d'analyses CPV, durant l'expérience on effectue, au moyen d'une seringue, de fréquents prélèvements de 100 à 200 mg du mélange réactionnel, que l'on pèse très exactement, et auxquels on ajoute une quantité connue de toluène (de l'ordre de 30 mg) qui sert de référence pour l'intégration des pics chromatographiques; du fait que les analyses CPV imposent une cadence d'injection ne pouvant descendre au dessous de 3 min, les échantillons prélevés sont analysés avec un retard qui peut aller de 1 minute à quelques heures, ce qui n'entraîne pas de perturbations importantes dans les résultats, comme nous l'avons vérifié; cependant, au cours de la période d'isomérisation les analyses doivent être effectuées assez rapidement car nous avons constaté que cette transformation se poursuit malgré l'absence du sodium et la dilution par du toluène; toutefois, dans ces conditions, la vitesse de l'isomérisation est suffisamment ralentie pour permettre de réaliser l'analyse avec peu de perturbation. Certains prélèvements ont été analysés également par RMN, particulièrement lors de la détermination des pourcentages d'isomères *Z* et *E* en général non dosables par CPV; chaque fois ont été confirmés les résultats chromatographiques relatifs aux isomères dosables par CPV; notons que nous avons pu parfois évaluer par RMN les quantités d'énoxysilanes formés en utilisant comme référence les satellites dus aux ^{13}C du HMPT.

(2) Méthyl-2 cyclohexanone

Le mode opératoire est identique au précédent à partir de 2.7998 g (25 mmol) de cétone, 8.5280 g (42 mmol) de BSA et 5.0185 g (28 mmol) d'HMPT.

La réaction dure 5 min environ et donne un rapport 75/75 en faveur de l'énoxysilane le moins substitué; puis, après 30 min, une lente isomérisation se manifeste qui dure environ 4 h 1/2; en fin d'isomérisation on a un rapport de 96/4 en faveur cette fois de l'isomère le plus substitué.

(3) Méthylisopropylcétone

On opère dans les mêmes conditions que précédemment à partir de 2.1155 g (24.56 mmol) de cétone, 7.5478 g (37.15 mmol) de BSA et 9.0422 g (50.46 mmol) d'HMPT; la réaction est terminée en environ 3 min; il se forme uniquement le méthyl-3 triméthylsiloxy-2 butène-1; après abandon du milieu réactionnel pendant 3 jours à la température ambiante on ne note pas d'isomérisation et seulement une faible dégradation.

(4) Ethylisopropylcétone

Dans des conditions analogues aux précédentes on a utilisé 2.5055 g (25.02 mmol) de cétone, 8.2429 g (40.56 mmol) de BSA et 4.9965 (27.88 mmol) d'HMPT; la formation de l'énoxysilane est terminée au bout de 2 min environ; il s'agit du méthyl-4 triméthylsiloxy-3 pentène-2 (*Z*) qui dans les mêmes conditions que précédemment n'a pas subi d'isomérisation au bout de 2 jours.

E. Influence des rapports molaires HMPT/dérivé carbonylé et BSA/dérivé carbonylé

Les différents essais ont été réalisés avec la butanone selon la méthode 2a. Nous donnons ci-après, respectivement, les quantités en g de butanone, de BSA et d'HMPT, puis les rapports molaires BSA/butanone et HMPT/butanone, ensuite

le rapport % de triméthylsiloxy-2 butène-1 (A)/triméthylsiloxy-2 butène-2 (B) avant isomérisation et enfin le temps en minutes d'apparition du point d'inflexion de la courbe d'isomérisation obtenue en traçant, en fonction du temps, les variations du pourcentage relatif de (B) par rapport à la quantité totale d'énoxysilanes (A) + (B).

(1) Influence des rapports molaires HMPT/butanone

0.5039; 1.6920; 3.7288; 1.19; 2.97; 63/37; 0.8. 0.5076; 1.6961; 2.4837; 1.18; 1.97; 62/38; 1. 0.5016; 1.6935; 1.8704; 1.19; 1.50; 55/45; 2.5. 0.5058; 1.6908; 1.2414; 1.18; 0.99; 55/45; 4. 0.5006; 1.6932; 0.3230; 1.20; 0.26; 50/50; 8.

(2) Influence des rapports molaires BSA/butanone

0.5012; 1.6927; 0.3218; 1.20; 0.26; 53/47; 8. 0.5054; 2.5055; 0.3118; 1.757; 0.248; 50/50; 12. 1.7932; 5.2804; 10.2845; 1.04; 2.73; 60/40; 2. 1.7999; 10.5983; 10.3219; 2.09; 2.73; 60/40; 16.5.

F. Exemples de formation d'énoxysilanes de structure (E).

(1) Cas du propanal

(a) Méthode 2a. Nous avons utilisé 1.45 g (25 mol) d'aldéhyde, 5.6 g (27.5 mmol) de BSA et 4.5 g (25.1 mmol) d'HMPT (rapports molaires: HMPT/aldéhyde 1.0; BSA/aldéhyde 1.1); la réaction est exothermique; le mélange d'énoxysilanes formés contient 75% de forme *Z* et 25% de dérivé *E*. Après avoir laissé le milieu réactionnel 19 h à température ambiante on trouve toujours les mêmes proportions d'isomères mais il ne reste plus que 60% environ d'énoxysilanes.

(b) Autres méthodes. En opérant selon la méthode 2b (à 50°C) nous avons constaté que l'énoxysilane se dégradait rapidement et nous n'avons pas pu l'isoler du milieu réactionnel.

En employant la méthode 2a et en utilisant 1.45 g (25 mmol) d'aldéhyde, 5.6 g (27.5 mmol) de BSA et 1.3 g (7.7 mmol) d'HMPT (rapports molaires: HMPT/aldéhyde 0.28; BSA/aldéhyde 1.1) nous avons obtenu $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOSiMe}_3$ sous la forme *Z* uniquement (Rdt.: 90%).

Après formation de l'énoxysilane, le milieu réactionnel est porté à 50°C. Après 1 min de chauffage il ne reste plus que 50% d'énoxysilane (rapport *Z/E* 80/20) et au bout de 2 min seulement 20% mais le rapport *Z/E* est inchangé (80/20).

(2) Cas de la pentanone-3

En opérant également selon la méthode 2a avec 2.15 g (25 mmol) de cétone, 5.6 g de BSA et 4.5 g d'HMPT on constate que la réaction, moins exothermique que la précédente, est stéréospécifique (isomère *Z* seulement); au bout de 20 h d'abandon du milieu réactionnel à la température ambiante il reste encore 80% d'énoxysilane toujours uniquement de structure *Z*; mais si on chauffe alors le milieu à 100°C il ne reste plus après 5 min que 40% d'énoxysilanes contenant 40% de *E* et 60% de *Z*.

(3) Cas de la butanone

On chauffe tout d'abord séparément, à 58°C, d'une part 0.9 g (12.5 mmol) de cétone et d'autre part un mélange de 2.6 g de BSA et 1.0 g d'HMPT; puis on

réunit les produits dans le ballon plongé dans le thermostat et on ajoute le catalyseur (ϵNa); la réaction est très vive; après environ 1 minute on fait un dosage RMN; les énoxysilanes formés (Rdt. global: 80%) contiennent 10% de triméthylsiloxy-2 butène-1, 15% de triméthylsiloxy-2 butène-2 (*E*) et 75% de triméthylsiloxy-2 butène-2 (*Z*).

G. Réaction à partir de la butanone en présence de triméthylsiloxy-2 butène-1 (A)

On a opéré selon la méthode 2a en présence, dès le départ, de l'énoxysilane (A); on a utilisé 0.9 g (12.5 mmol) de cétone, 2.7 g de BSA, 3.0 g d'HMPT et 1.8 g (12.47 mmol) de l'énoxysilane; l'évolution de la réaction a été suivie par CPV.

Après moins de 2 minutes la réaction de formation des énoxysilanes est terminée; on trouve 80% de $\text{Et}(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{CH}_2$ (A) pour 20% de $\text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{OSiMe}_3$ (*Z*) (B); l'isomérisation est décelée à partir du temps $t = 5$ min (environ); au temps $t = 30$ min on repère 12% de (A) pour 88% de (B).

H. Réaction à partir de la cyclohexanone en présence de triméthylsiloxy-2 butène-1 (A)

Dans un essai analogue au précédent on est parti de 1.2 g (12 mmol) de cyclohexanone, 2.7 g de BSA, 3.0 g d'HMPT et 1.8 g (12.47 mmol) d'énoxysilane (A).

Après environ 2 minutes la formation de triméthylsiloxy-1 cyclohexène (C) est terminée; les proportions de (C) et (A) sont sensiblement 50/50; (A) commence à s'isomériser vers le temps t 15 minutes; cette isomérisation est terminée vers le temps t 30 minutes et on a alors les proportions relatives suivantes: 50% de (C), 7% de (A), 43% de (B).

Bibliographie

- 1 J.F. Klet H. Finkbeiner et D.M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3390.
- 2 E.M. Chambaz, G. Maume et E.C. Horning, *Anal. Lett.*, **1** (1968) 749.
- 3 E.M. Chambaz, C. Madani et A. Ros, *J. Steroid Biochem.*, **3** (1972) 741.
- 4 E.M. Chambaz, G. Defaye et C. Madani, *Anal. Chem.*, **45** (1973) 1090.
- 5 P. Gerval et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, **153** (1978) 137.
- 6 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall et H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 2324.
- 7 Sté Us. Chim. Rhône-Poulenc, Brevet Fr., No. 1 436 568 (Cl. Co7f), 12 Oct. 1964.
- 8 E. Frainnet, Conférence plénière, 2nd Intern. Symp. Organosilicon Chem., Bordeaux 1968; *Pure Appl. Chem.*, **19** (1969) 489.
- 9 L. Birkofer et H. Dickopp, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 14.
- 10 E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dedier, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 297.
- 11 E. Frainnet et R. Bourhis, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 309.
- 12 Y. Nagai, Japan. Patent, No. 74-20, 123 (Cl 16 B 941), 22 Feb. 1974; *Chem. Abstr.*, **81** (1974) 37641h.
- 13 G. Simchen et W. Kober, *Synthesis*, (1976) 259.
- 14 E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu et I. Kuwajima, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2346.
- 15 L. Birkofer, A. Ritter et H. Wieden, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 971.
- 16 M.E. Jung et R.B. Blum, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 3791.
- 17 J.M. Conia et C. Girard, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2767.
- 18 J. et J.F. Fauvarque, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 160.
- 19 H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall et N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 514.
- 20 H. Suhr, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1965, S. 143.
- 21 G. Zweifel et H.G. Brown, *Org. React.*, **13** (1963) 180.