

Journal of Organometallic Chemistry, 85 (1975) 297—310
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE L'OBTENTION D'ÉNOXYSILANES PAR ACTION DU TRI-ETHYLSILANE SUR DES CÉTONES ÉNOLISABLES, ALIPHATIQUES OU CYCLANIQUES, EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL*

EMILE FRAINNET, VERONIQUE MARTEL-SIEGFRIED, ELIANE BROUSSE et JAMES DEDIER

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire associé au C.N.R.S. no. 35, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 12 juillet 1974)

Summary

The preparation of alkoxy-silanes and alkenoxy-silanes has been achieved by the reaction of enolizable aliphatic or cyclic ketones with triethylsilane in the presence of nickel catalysts. For some catalysts, the reaction can be directed to give exclusively one or the other of these derivatives. The use of certain nickel catalysts gives very high yields of alkenoxy-silanes, and this has been closely investigated.

Résumé

Il est montré qu'avec des cétones énolesables, aliphatiques ou cyclaniques, on obtient par action du triéthylsilane en présence de divers catalyseurs au nickel, des alcoxy-silanes et des énoxy-silanes, avec possibilité, suivant le catalyseur employé, d'orienter la réaction de façon exclusive ou quasi exclusive vers la formation de l'un ou l'autre de ces deux types de dérivés. L'obtention, avec certains catalyseurs au nickel, de rendements très élevés en énoxy-silanes est plus particulièrement envisagée ici.

L'addition de la liaison Si—H sur le groupe carbonyle des aldéhydes et des cétones a déjà été effectuée dans des conditions variées. Nous verrons ici qu'en présence de certains catalyseurs au nickel l'hydrosilylation par HSiEt_3 de cétones énolesables peut être supplantée par la formation d'énoxy-silanes.

L'hydrosilylation des dérivés carbonylés a généralement été réalisée, soit par voie photochimique, soit en présence de divers catalyseurs. Cependant, Fritz [1] a montré que SiH_4 peut s'additionner à des cétones par voie thermique, l'acétone conduisant ainsi, à 450° , au dérivé d'addition $\text{Me}_2\text{CHOSiH}_3$.

* Certaines parties de ce mémoire ont été mentionnées dans la conférence plénière faite par M. Emile Frainnet au 2ème Symposium International sur la chimie organosilicique, Bordeaux, 1968 [13].

Calas et Duffaut [2, 3] ont été les premiers à signaler que par voie photochimique HSiCl_3 et HSiPh_3 s'additionnent aisément à l'acétone pour donner les alcoxy-silanes correspondants; toutefois, cette addition n'intervient pas avec des cétones aromatiques telles que l'acétophénone ou la benzophénone; dans ce dernier cas, l'addition thermique de HSiPh_3 se révèle cependant possible [4]. L'addition photochimique de HSiCl_3 et HSiPh_3 était étendue aisément à des cétones variées, aliphatiques ou cyclaniques [2, 3, 5-8, 10-12], et dans une certaine mesure aux aldéhydes [9]; avec des trialkylsilanes tels que HSiEt_3 , l'hydrosilylation par voie photochimique se révélait plus difficile à obtenir [8, 10, 12].

Par contre, en présence de ZnCl_2 , catalyseur qui permet de réaliser de nombreuses réactions de trialkylsilanes avec des fonctions variées [13], HSiEt_3 s'additionne aux cétones, en général avec de bons rendements [14, 15] quand on opère dans des conditions ménagées ($90-100^\circ$) de façon à limiter la pyrolyse de l'alcoxy-silane formé. Avec les aldéhydes aliphatiques ce mode de catalyse conduit habituellement à l'éther oxyde et au siloxane correspondants [16]; toutefois avec des aldéhydes aromatiques le dérivé d'addition peut être aisément obtenu à condition d'opérer à température modérée [17, 18].

On évite les inconvénients de ZnCl_2 en utilisant comme catalyseurs des métaux divisés ou des complexes métalliques. Les trialkylsilanes en présence d'acide chloroplatinique, qui se réduit à l'état de catalyseur au platine, ont donné avec des dérivés carbonylés furanniques des rendements faibles en alcoxy-silanes [19] et des rendements moyens avec le benzaldéhyde [20]. L'hydrosilylation de cétones et d'aldéhydes par les trialkylsilanes se fait au contraire très bien en présence de complexes du rhodium [21, 22] et du platine [23] ou simplement en présence de certains fluorures [24, 25].

Quant à la possibilité d'obtenir avec les hydrogénosilanes des énoxy-silanes, il a été indiqué, en dehors de l'hydrosilylation en 1-4 de dérivés carbonylés α -éthyléniques [19, 26-31], qu'elle pourrait être réalisée par action des trialkylsilanes sur des cétones en présence d'un métal alcalin comme catalyseur [32a, b] mais cette dernière méthode ne semble pas avoir été confirmée par la suite [32b] et elle s'est même trouvée contredite par certains résultats [32c, d]; par ailleurs avec l'éthanal et HSiCl_3 , portés à 650° il se forme de l'énoxy-silane correspondant $\text{CH}_2=\text{CHOSiCl}_3$ [33].

En ce qui nous concerne, certains d'entre nous ont trouvé qu'en présence de divers catalyseurs au nickel, en général inédits et cités ici, il est possible de réaliser des réactions variées avec différentes fonctions [13] et que dans le cas des dérivés carbonylés on peut obtenir, à côté ou à la place de la réaction d'hydrosilylation, diverses évolutions comme, par exemple, la formation d'énoxy-silanes ou de produits de duplication disiloxylés [17, 34-43]; certains de ces résultats se sont trouvés confirmés par d'autres publications, principalement à propos de réactions avec duplication à partir d'aldéhydes [18, 20, 44] ou de cétones [45] aromatiques; cette duplication a même été observée lors de l'action du tributylsilane sur la pinacolone [45].

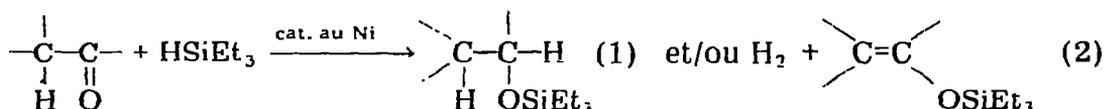
Nous étudierons surtout ici la possibilité d'obtenir, en présence de divers catalyseurs au nickel, des énoxy-silanes à partir de cétones en nous limitant au cas particulier de cétones aliphatiques ou alicycliques énoylisables dans lesquelles le groupe carbonyle n'est conjugué ni avec une liaison multiple, ni avec un noyau aromatique.

Données générales

Les différents catalyseurs au nickel que nous avons utilisés sont désignés, pour des raisons de simplification, par les symboles suivants:

“Ni/SiH” le catalyseur préparé par action sur du chlorure de nickel anhydre d’un hydrogénosilane tel que, par exemple, HSiEt_3 . “Ni/Si-Si” le catalyseur obtenu par réduction de NiCl_2 au moyen d’un organodisilane [46], par exemple le tétraéthyl-diméthyl-disilane, $\text{MeEt}_2\text{Si-SiEt}_2\text{Me}$. “Ni/CS₂”, “Ni/PhSH”, “Ni/Et₂S” les catalyseurs résultant de l’action d’un hydrogénosilane, HSiEt_3 , par exemple, sur NiCl_2 en présence, respectivement, de CS_2 , PhSH , Et_2S . “Ni/NiS” le catalyseur obtenu par traitement de sulfure de nickel au moyen d’un hydrogénosilane tel que HSiEt_3 .

Par action du triéthylsilane, en présence de ces catalyseurs, sur des cétones insatourables, dans lesquelles le groupe carbonyle n’est pas conjugué avec un noyau aromatique ou avec une liaison multiple, on observe, essentiellement, la possibilité de formation d’un alcoxysilane 1 et d’un énoxysilane 2:



Il s’est révélé possible d’orienter la réaction vers la formation exclusive ou quasi exclusive de l’alcoxysilane 1 ou de l’énoxysilane 2 en choisissant la nature du catalyseur au nickel et des conditions.

Alcoxysilanes. Pour aboutir à l’alcoxysilane, de façon à peu près exclusive, il suffit d’agiter pendant quelques heures, un mélange de la cétone et de triéthylsilane en présence du catalyseur Ni/SiH, soit en atmosphère inerte (azote) soit, de préférence, en atmosphère d’hydrogène, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique; dans un premier essai réalisé en atmosphère d’azote, avec la cyclohexanone, nous avons trouvé que l’alcoxysilane recueilli présentait en infrarouge, dans la région $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, une très légère bande attribuable à un faible pourcentage de forme énoxysilane; nous avons donc opéré par la suite en atmosphère d’hydrogène ce qui permet d’obtenir des alcoxysilanes exempts ou à peine souillés par des traces d’énoxysilanes; cependant avec l’*ortho*-méthylcyclohexanone on obtient, dans ces conditions après cinq heures d’agitation, un mélange renfermant 90% d’alcoxysilanes et 10% des deux énoxysilanes possibles.

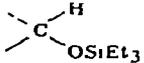
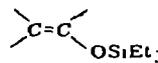
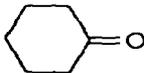
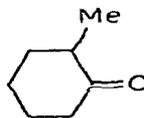
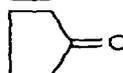
Enoxysilanes. La possibilité de former des énoxysilanes a plus particulièrement retenu notre attention; aussi avons-nous recherché les meilleures conditions pour les obtenir.

Remarquons, tout d’abord, qu’après avoir fait agir vers 100° , en présence du catalyseur Ni/SiH, des quantités équimolaires de cyclohexanone et HSiEt_3 jusqu’à cessation du dégagement d’hydrogène, on isole une fraction alcoxysilane contenant déjà 11% d’énoxysilane.

Le catalyseur Ni/SiH étant très actif pour catalyser les hydrogénations [47] nous avons essayé d’augmenter la teneur en énoxysilane en utilisant des catalyseurs au nickel peu aptes à catalyser l’hydrogénation de l’énoxysilane formé.

TABLEAU 1

ACTION DE HSiEt_3 ^a SUR DES CÉTONES EN PRESENCE DES CATALYSEURS AU NICKEL "Ni/SiH", "Ni/Si-Si", "Ni/CS₂" ET "Ni/PhSH"

Cétone	Cat.	% chromatographique (CPV)		
		Alcooxysilanes  (1)	Énoxysilanes  (2)	Siloxane $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$ (3)
	Ni/SiH	84	11	5
	Ni/Si-Si	29.5	62	4 ^b
	Ni/CS ₂	33	65	2
	Ni/PhSH	11	84	5
	Ni/CS ₂	25	70	5
	Ni/PhSH	18	75	7
	Ni/CS ₂	30	65	5
	Ni/PhSH	24	63	13
	Ni/CS ₂	5	95	
	Ni/PhSH	15	85	
	Ni/CS ₂	50	50	
	Ni/PhSH	45	55	
	Ni/CS ₂	45	55	
	Ni/PhSH	40	60	

^a Au reflux de HSiEt_3 . ^b Dans cette fraction énoxysilane présence de 4.5% de $\text{Me}_2\text{Et}_4\text{Si}_2$ provenant de la préparation du catalyseur

C'est pourquoi, dans une première série d'essais nous avons tout d'abord étudié, dans le cas de la cyclohexanone (Tableau 1), l'influence des catalyseurs Ni/Si-Si, Ni/CS₂, Ni/PhSH*, l'emploi des deux derniers catalyseurs au nickel souillés par des dérivés sulfurés se révélant particulièrement favorable à la formation d'énoxysilanes, nous avons étendu ces modes de catalyse aux cas de diverses autres cétones. Dans le Tableau 1 sont consignés les résultats de l'analyse par chromatographie en phase vapeur (CPV) de la fraction énoxysilane-alcooxysilane, la seule importante; le faible pourcentage en siloxane $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$ qui a pu se former n'est mentionné que dans les cas où ce siloxane se trouve dans la fraction énoxysilane.

Avec les catalyseurs souillés par des dérivés sulfurés les résultats dépendent dans une certaine mesure, parfois assez importante, de la façon dont est préparé le catalyseur. Par exemple, à partir de pentanone-3 on obtient un rapport énoxysilane/alcooxysilane de 60/40 quand on opère en présence d'un catalyseur Ni/

* Au moment d'envoyer ce manuscrit, nous apprenons que Nagai et al. [57] observent aussi qu'en présence de PdCl_2 , HSiEt_3 réagit sur les cétones en donnant un mélange d'alcooxysilane et énoxysilane; le pourcentage en ce dernier type de dérivé étant fortement accru quand on opère en présence de PhSH.

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA DUREE DU TRAITEMENT DU SULFURE DE NICKEL COMMERCIAL PAR HSiEt_3 , AU REFLUX, SUR L'ACTIVITE DU CATALYSEUR "Ni/NiS" DANS L'ACTION DE HSiEt_3 SUR LA CYCLOHEXANONE

Durée du traitement (h)	Durée (h) de la réaction: HSiEt_3 + cyclohexanone + Cat. Ni/NiS	Rdt. en 1 + 2 + 3 (%)	% chromat. (CPV)		
			alcoxy. (1)	énoxy. (2)	siloxane (3)
17	90	53	5	57	38
24	9	78	2	93	5
40	6	80	3	96	1
70	1	97	3	92	5

PhSH obtenu en chauffant pendant une heure, au reflux de HSiEt_3 , le catalyseur Ni/SiH en présence de PhSH; si on prolonge ce chauffage pendant 16 h on obtient un catalyseur qui permet ensuite d'arriver, à partir de la pentanone-3, à une teneur de 84% en énoxysilane pour 16% d'alcoxysilane.

On peut aussi obtenir un catalyseur favorable à la formation d'énoxysilane en traitant du nickel de Raney par PhSH. Nous avons ainsi obtenu, à partir de la cyclohexanone, une fraction énoxysilane renfermant 90% d'énoxysilane pour 3% d'alcoxysilane et 7% du siloxane $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$. Toutefois la réaction se révèle très lente et ce mode de catalyse est moins intéressant que ceux que nous allons à présent envisager.

Les meilleurs résultats ont en effet été observés avec les catalyseurs Ni/ Et_2S et Ni/NiS. Un bon catalyseur Ni/ Et_2S est obtenu en traitant NiCl_2 anhydre par HSiEt_3 en présence de Et_2S , au reflux de HSiEt_3 , durant 16-18 h. Dans le cas du catalyseur Ni/NiS il y a intérêt, pour préparer ce catalyseur, à poursuivre assez longtemps, jusqu'à 70 h, le traitement du sulfure de nickel commercial par HSiEt_3 au reflux; on peut ainsi obtenir des catalyseurs assurant des réactions particulièrement rapides de HSiEt_3 sur les cétones avec des rendements élevés en énoxysilanes (Tableaux 2 et 3).

Remarquons que les propriétés spectrales (infrarouge et RMN) sont en accord avec une structure énoxysilane et non point avec la structure cétone α siliciée isomère.

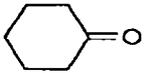
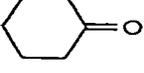
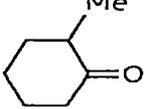
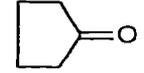
En infrarouge les dérivés obtenus présentent, en particulier, dans la région $1600-1700\text{ cm}^{-1}$, une forte bande attribuable à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$; cette absorption est située, en effet, dans une zone de fréquences trop basses pour qu'il puisse s'agir du groupe carbonyle d'une cétone α siliciée [48, 49]; dans les divers cas que nous avons étudiés, aucun effet de solvant significatif ne peut être décelé quand on passe d'une solution dans CCl_4 à des solutions dans CHCl_3 et dans $\text{CH}_3\text{-CN}$ (Tableau 4).

Par ailleurs la structure énoxysilane est confirmée en RMN lorsque l'un des carbones éthyléniques porte au moins un atome d'hydrogène; l'étude RMN a d'ailleurs permis de résoudre divers problèmes relatifs à la structure des énoxysilanes formés.

En effet, lorsque dans la cétone de départ existent des atomes d'hydrogène en position α et α' par rapport au groupe carbonyle deux types d'énoxysilanes,

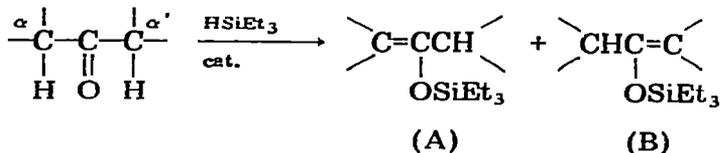
TABLEAU 3

ACTION DE HSiEt_3 SUR DIVERSES CETONES ENOLISABLES EN PRESENCE DES CATALYSEURS AU NICKEL "Ni/Et₂S" ET "Ni/NiS"

Cétone	Cat.	Durée réaction (h)	T BH (°C) ^e	Fraction énoxysilane			
				Rdt. 1 + 2 (+ 3) (%)	Alcoxy. (1)	Enoxy. (2)	Siloxyane (3)
	Ni/Et ₂ S	5	120	83	3	94	3
	Ni/NiS ^a	1	60-80	97	3	92	5
Me- 	Ni/Et ₂ S	12	100-120	83	16	74	10
	Ni/NiS	1.5	80-90	87	7	93	
Me- 	Ni/Et ₂ S	8	100-120	81	21	75	4
	Ni/NiS	1	60	88	5	95	
	Ni/Et ₂ S	7	110	98		100	
	Ni/NiS	1	60	87	4	96	
EtCMe 	Ni/Et ₂ S	64	120	74	6	94	
	Ni/NiS	17	130	80	2	98	
EtCEt 	Ni/Et ₂ S	26	130	70	26	74	
	Ni/NiS ^b	90	140	75	3	97	
	Ni/NiS	4	100	82	2	98	
PrCMe 	Ni/Et ₂ S	23	120	93	10	90	
	Ni/NiS	3	120	71	10	90	
t-BuCMe 	Ni/Et ₂ S	23	120	91		100	
	Ni/NiS	2	100-120	89		100	
t-BuCEt 	Ni/Et ₂ S	24	120-130	82	5	95	
	Ni/NiS ^d	6	160-180	86		100	
PhCH ₂ CMe 	Ni/Et ₂ S	16	130	80	3	97	
	Ni/NiS	8	60-80	70	13	87	
PhCH ₂ CEt 	Ni/Et ₂ S	5	120-140	91	17	83	
	Ni/NiS	2	100-120	80	3	97	

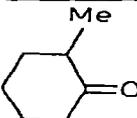
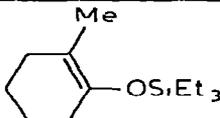
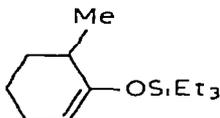
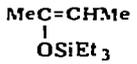
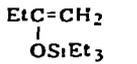
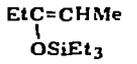
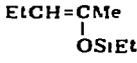
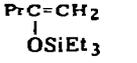
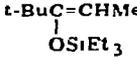
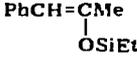
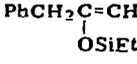
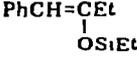
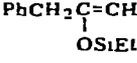
^a Traitement du sulfure de nickel durant 70 h. ^b Traitement durant 17 h. ^c Traitement durant 24 h. ^d Traitement durant 48 h. ^e T BH = température du bain d'huile au cours de la réaction.

(A) et (B), vont pouvoir se former:



Chacune de ces deux catégories d'énoxysilanes pouvant être constituée, dans certains cas, par un mélange d'isomères géométriques *Z* et *E*.

TABLEAU 5
DOSAGE PAR RMN D'ÉNOXYSILANES ISOMÈRES

Cétones	Énoxysilanes	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})	δ (ppm) des H-éthyléniques	% relatifs (A) et (B) (RMN)	% relatifs isomères géom. (RMN)
	 (A)	1686		90	
	 (B)	≈ 1660	4.68 t	10	
EtCOMe	 (A)	1682	4.34 q et 4.56 q	90	80/20
	 (B)	(1620) ^a	3.93 s	10	
EtCOEt	 (A)	1677	4.4 q et 4.6 q	100	80/20
PrCOMe	 (A)	1677	4.29 t et 4.55 t	80	75/25
	 (B)	(1620) ^a	3.94 s	20	
t-BuCOEt	 (A)	1663	4.48 q		un seul isomère géométrique ^b
PhCH ₂ COMe	 (A)	1654	5.31 s et 5.78 s	100	80/20
	 (B)			0	
PhCH ₂ COEt	 (A)	≈ 1650	5.37 s et 5.73 s	60	85/15
	 (B)	≈ 1675	4.35 q et 4.65 q	40	75/25

^a Pic très faible, vers 1620 cm^{-1} , correspondant à la bande de plus basse fréquence du doublet attribuable à une résonance de Fermi; l'autre pic du doublet donne une épaule très faible vers 1660 cm^{-1} sur la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ de (A). ^b Vraisemblablement l'isomère où Me et OSiEt₃ sont en *cis*.

Remarquons que dans le cas de la pinacolone Me₃CCOMe (I) où un seul énoxysilane peut normalement se former, la CPV et la RMN permettent de vérifier que la réaction avec HSiEt₃, effectuée en présence de Ni/Et₂S ou Ni/NiS, conduit bien à un seul énoxysilane dont le spectre RMN est compatible avec la structure attendue (Me₃C)(Et₃SiO)C=CH₂ (II); les deux H vinyliques donnent un spectre AB, δ_A 3.81 ppm, δ_B 3.93 ppm, J_{AB} 1.4 Hz. Par contre en infrarouge, dans la région $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, apparaissent (solvant hexane) deux

bandes situées à 1659 et 1616 cm^{-1} ; cette anomalie n'apparaît plus [$\nu(\text{C}=\text{C})$ 1663 cm^{-1}] dans $(\text{Me}_3\text{C})(\text{Et}_3\text{SiO})=\text{CHMe}$ (III), dérivé obtenu à partir de $\text{Me}_3\text{C}-\text{COEt}$ (IV). Il semble que l'on puisse interpréter la présence des deux bandes trouvées pour II par une résonance de Fermi entre une harmonique de la bande 817 cm^{-1} (attribuable au wagging du $=\text{CH}_2$) et la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$. En prenant CH_3CN comme solvant la bande qui était située à 817 passe à 824 cm^{-1} et en même temps le doublet 1659 f-1616 m se transforme en 1655 f-1622 m. Avec l'hexane comme solvant l'harmonique du wagging du $=\text{CH}_2$ (avec une anharmonicité négative de 9 cm^{-1} [50] environ) doit se trouver vers 1643 cm^{-1} et peut se coupler avec la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ attendue vers 1630 cm^{-1} (un effet de solvant du même genre avec $(\text{Me}_2\text{CH})(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{CH}_2$ conduit [51] à une seule bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1631 cm^{-1} avec CH_3CN comme solvant); quand l'acétonitrile sert de solvant, l'harmonique du wagging doit se trouver vers 1657 cm^{-1} donc plus éloignée de $\nu(\text{C}=\text{C})$, le couplage est affaibli et $\nu(\text{C}=\text{C})$ tend vers sa position normale; notons que l'on a observé un comportement analogue pour le méthoxy-éthylène [52].

On peut envisager aussi une résonance de Fermi pour les énoxysilanes B obtenus à partir de EtCOMe et PrCOMe (Tableau 5).

Partie expérimentale

Les analyses CPV ont été réalisées avec des colonnes soit à 20% d'Apiezon L sur support "fire brick 60-80 mesh" soit à 20% de silicones SE 30 sur support "chromosorb W" avec les appareils Griffin and George Mark 2 B modifié (gaz N_2), Perkin-Elmer 154 (gaz H_2 ou He) et F et M 810 R 12 (gaz He). Les spectres infrarouges de routine ont été enregistrés avec des spectromètres Perkin-Elmer 137 ou 237 et pour les études nécessitant de meilleurs performances avec des appareils Beckman IR 12 et Perkin-Elmer 225. En RMN nous avons utilisé habituellement un spectromètre Varian A 60 et parfois un appareil Varian HA 100 (en général: solvant CCl_4 : référence interne TMS).

Les analyses des divers éléments ne sont pas mentionnées mais étaient conformés.

Matières premières, alcoxysilanes de référence, catalyseurs au nickel

Matières premières. (a). Cétones et alcools: La plupart étaient d'origine commerciale; nous avons cependant préparé $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ par réduction de $\text{PhCH}_2\text{COCH}_3$ par Na et EtOH ; $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Et}$ par voie magnésienne à partir de PhCH_2Cl et EtCHO ; $\text{Me}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{Et}$ et Me_3CCOEt selon réf. 53.

$\text{Me}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{Et}$: Eb. 132-135°/760 mm; n_D^{20} 1.4229; d_4^{20} 0.824; Rdt. 50% (Litt. [53] Eb. 132-135°/760 mm; d_4^{20} 0.8246).

Me_3CCOEt : 70 g de l'alcool précédent en solution dans 200 ml d'AcOH sont oxydés par 80 g de CrO_3 dissous dans très peu d'eau et 200 ml d'AcOH; on obtient 38 g (Rdt. 54%) de cétone: Eb. 125-130°/760 mm; n_D^{20} 1.4037; d_4^{20} 0.811 (Litt. [53] Eb. 125-126°/760 mm; d_4^{20} 0.8125).

(b) Triéthylsilane. Il est préparé au laboratoire selon réf. 54 modifiée [55] de façon à la rendre plus rapide avec des rendements au moins aussi bons: pour une mole d' HSiCl_3 , quatre moles de bromure d'éthylmagnésium dans Et_2O ; reflux 5 à 6 h; repos une nuit; hydrolyse par solution H_2SO_4 à 10%; Rdt. 80-82%.

Alcoxysilanes de référence. Ils ont été préparés par action de HSiEt_3 sur les alcools en catalysant la réaction par addition de faibles quantités de Na ou K [56]; on donne, dans l'ordre: l'alcoxysilane préparé; le métal alcalin employé; Eb ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$); n_D^{20} .

Cyclohexyloxytriéthylsilane; Na; 126-127/25; 1.4481. Méthyl-2 cyclohexyloxytriéthylsilane; Na; 128-129/20; 1.4515. Méthyl-4 cyclohexyloxytriéthylsilanes; Na; 90/1.5; 1.4464; d'après CPV, *cis/trans* 20/80. Cyclopentyl-oxytriéthylsilane; Na; 110/25; 1.4428. MeEtCHOSiEt_3 ; K; 83/20; 1.4206. $\text{Et}_2\text{-CHOSiEt}_3$; K; 95-96/25; 1.4289. MePrCHOSiEt_3 ; K; 93-95/25; 1.4259. Me-t-BuCHOSiEt_3 ; K; 106/30; 1.4292. Et-t-BuCHOSiEt_3 ; K; 115-118/25; 1.4380. $\text{Me(PhCH}_2\text{)CHOSiEt}_3$; Na; 119/25; 1.4810. $\text{Et(PhCH}_2\text{)CHOSiEt}_3$; K; 108-109/0.5; 1.4684.

Catalyseurs au nickel. En général, le catalyseur est préparé dans le ballon où aura lieu la réaction.

(a). Catalyseur "Ni/SiH": On part de NiCl_2 anhydre obtenu par deshydratation du sel commercial (chauffage à 250° , durant 2 h avec plusieurs broyages). 1 g de NiCl_2 anhydre est traité en atmosphère inerte par 5 g HSiEt_3 au reflux (bain d'huile: $120\text{-}130^{\circ}$) durant $1\frac{1}{2}$ à 2 h.

(b). Catalyseur "Ni/Si-Si": 1 g de NiCl_2 anhydre est traité habituellement en atmosphère inerte, par 6 g de $\text{Me}_2\text{Et}_4\text{Si}_2$ durant 16 h vers $200\text{-}220^{\circ}$; on peut ensuite, éventuellement, éliminer la majeure partie du disilane excédentaire, quand il risque de souiller la fraction énoxysilane, par exemple en ajoutant 2 à 3 ml d'huile de vaseline et en distillant sous vide; on recueille ainsi le méthyl-diéthylchlorosilane formé et une bonne part de $\text{Me}_2\text{Et}_4\text{Si}_2$.

(c). Catalyseur Ni/ CS_2 : On prépare tout d'abord le catalyseur "Ni/SiH" à partir de 1 g de NiCl_2 puis on ajoute 3 gouttes de CS_2 .

(d). Catalyseur "Ni/PhSH": Après avoir préparé le catalyseur "Ni/SiH" à partir de 1 g de NiCl_2 on ajoute 0.5 g de PhSH et porte à nouveau au reflux, en atmosphère inerte, durant habituellement 1 h.

(e). Catalyseur "Ni/ Et_2S ": On traite 1 g de NiCl_2 par 5 g de HSiEt_3 et, dans le présent travail, 2 à 3 g d' Et_2S ; on chauffe, au reflux (bain d'huile à $120\text{-}130^{\circ}$) durant 16-18 h.

(f). Catalyseur "Ni/NiS": On porte au reflux un mélange de 5 g de HSiEt_3 et 1 g de sulfure de nickel commercial; nous avons vu qu'il est préférable de prolonger le chauffage durant 40 ou 70 h pour avoir un catalyseur actif; habituellement nous avons retenu une durée de 70 h; toutefois comme il s'est formé, dès 40 h de chauffage, des dérivés sulfurés, qui tendent ensuite à souiller la fraction énoxysilane, on les élimine soit en ajoutant au catalyseur 3 ml d'huile de vaseline et en distillant sous vide, soit, parfois, en lavant le catalyseur avec un solvant (par exemple Et_2O anhydre).

Action du triéthylsilane sur des cétones énolisables

Obtention d'alcoxysilanes. 0.1 mole de cétone; 0.35 mole de HSiEt_3 ; catalyseur "Ni/SiH" préparé à partir de 0.02 mole NiCl_2 (sauf pour les essais avec la cyclohexanone où on a utilisé 0.007 mole de NiCl_2); atmosphère H_2 (ou N_2) sous pression ordinaire; agitation à secousses pendant plusieurs heures.

Cyclohexanone: 6 h d'agitation sous N_2 ; la fraction alcoxysilane (Eb. $126^{\circ}/25$ mm; n_D^{20} 1.4489; d_4^{20} 0.878) d'après CPV contient 92% de cyclohexyloxytriéthylsilane et 8% de siloxane $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$. En infrarouge une très faible bande

vers 1670 cm^{-1} attribuable à la présence de très faibles quantités de l'énoxysilane correspondant. Par la suite toutes les autres réactions de formation d'alcoxysilanes ont été réalisées en atmosphère d'hydrogène.

Cyclohexanone: 3 h d'agitation sous H_2 ; la fraction alcoxysilane (n_{D}^{20} 1.4482) contient, d'après CPV, 96% de cyclohexyloxytriéthylsilane et 4% de $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$.

Méthyl-2 cyclohexanone: 5 h d'agitation sous H_2 ; la fraction alcoxysilane (Eb. $86-90^\circ/1.1\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.4530; d_4^{20} 0.886) présente en infrarouge deux légères bandes à 1670 et 1660 cm^{-1} attribuables aux deux énoxysilanes possibles (méthyl-1 triéthylsiloxy-2 cyclohexènes-1 et -2); par CPV on trouve un rapport alcoxysilanes/énoxysilanes d'environ 90/10 (avec une plus faible quantité de catalyseur, préparé à partir de 0.07 mole de NiCl_2 , le pourcentage en énoxysilane atteint 25%).

Méthyl-4 cyclohexanone: 4 h d'agitation sous H_2 ; la fraction alcoxysilane (Eb. $84-85^\circ/24\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.4465; d_4^{20} 0.870) est constituée, d'après la CPV, d'un mélange en proportions voisines des *cis*- et *trans*-méthyl-4 cyclohexyloxytriéthylsilanes.

Butanone: 8 h d'agitation sous H_2 ; la fraction alcoxysilane (Eb. $84-85^\circ/24\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.4208; d_4^{20} 0.819) contient une très faible quantité d'énoxysilane (en infrarouge très légère absorption vers 1670 cm^{-1}).

Pentanone-3: 7 h d'agitation sous H_2 ; la fraction alcoxysilane (Eb. $97-98^\circ/22\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.4292; d_4^{20} 0.829) contient une très faible proportion d'énoxysilane décelée par infrarouge.

Obtention d'énoxysilanes. 0.1 mole de cétone et 0.1 mole de HSiEt_3 en présence du catalyseur au nickel préparé à partir de 1 g de sel de nickel (chlorure ou sulfure).

(a). Catalyse par " Ni/SiH ": Après préparation du catalyseur on laisse refroidir le bain d'huile jusque vers 100° puis on ajoute le mélange équimolaire cyclohexanone— HSiEt_3 ; H_2 se dégage; après 1 h de chauffage vers 100° on distille. La fraction alcoxysilane—énoxysilane (Rdt. global 85%; Eb. $125^\circ/25\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.4517; analyse CPV: Tableau 1) est hydrogénée en présence de Pt d'Adams (solvant AcOEt); on vérifie la transformation de l'énoxysilane en alcoxysilane.

(b). Catalyse par " Ni/Si-Si ": La cyclohexanone est ajoutée lentement (en 3 h) au mélange, porté vers 100° , HSiEt_3 —catalyseur (ce dernier préparé ici en chauffant, vers 200° durant 4 h, 1 g de NiCl_2 et 9.5 g de $\text{Me}_2\text{Et}_4\text{Si}_2$); le dégagement d'hydrogène terminé, on recueille par distillation la fraction énoxysilane (Eb. $126-130^\circ/25\text{ mm}$; n_{D}^{20} 1.4576; analyse CPV: Tableau 1). Par CPV préparative (appareil Beckman, colonnes d'Apiezon L (20%) sur support "firebrick" (60-80 "mesh"), He gaz vecteur) on isole l'énoxysilane (n_{D}^{20} 1.4619; d_4^{20} 0.898; Eb. $83.5-84^\circ/1.2\text{ mm}$).

(c). Catalyse par " Ni/CS_2 " et " Ni/PhSH ": La cétone et HSiEt_3 sont chauffés vers 100° en présence du catalyseur préparé, sauf indication contraire, par les méthodes générales. Dans le Tableau 1 on a déjà donné la composition de la fraction énoxysilane; on trouvera ci-après des données complémentaires; sont mentionnés dans l'ordre: cétone de départ; catalyseur; durée de la réaction; Rdt. (%) fraction énoxysilane; Eb. ($^\circ\text{C/mm}$) de cette fraction; n_{D}^{20} de cette fraction.

Cyclohexanone; Ni/CS₂; 0.5 h; 77; 125-126/26; 1.4581. Ni/PhSH; 1 h; 80; 136/40; 1.4616. Ni Raney/PhSH; 26 h; 55; 135/35; 1.4617; %CPV: énoxy-silane, 90; alcoxy-silane, 3; Et₆Si₂O, 7; préparation Ni Raney/PhSH; 0.9 g d'alliage Raney, activé par du chrome (Ni/Al/Cr: 50/48/2), ajouté peu à peu à 20 ml NaOH 36° Baumé (*t* 50-60°); puis chauffage au bain-marie 1 h à 80-85°; lavages: 6 × 20 ml H₂O, 6 × 20 ml EtOH absolu, 6 × 20 ml cyclohexane; addition de 0.5 g PhSH et 12 g HSiEt₃, puis reflux 1 h.

Méthyl-2 cyclohexanone; Ni/CS₂; 1 h; 75; 91-91.5/1.5; 1.4635. Ni/PhSH; 1 h; 73; 92/1.6; 1.4651.

Méthyl-4 cyclohexanone; Ni/CS₂; 1 h; 78; 92-94/1.7; 1.4547; Ni/PhSH; 1 h; 71; 89/1; 1.4561.

Cyclopentanone; Ni/CS₂; 0.5 h; 78; 110/19; 1.4570. Ni/PhSH; 0.5 h; 71; 111-112/20; 1.4548.

EtCOMe; Ni/CS₂; 2 h; 78; 87-88/20; 1.4308. Ni/PhSH; 2 h; 80; 90/25; 1.4321.

EtCOEt; Ni/CS₂; 2 h; 80; 102-102.5/22; 1.4388. Ni/PhSH; 2 h; 79; 102/20; 1.4405. Ni/PhSH(16) (catalyseur préparé avec chauffage de 16 h au reflux après addition de 0.5 g PhSH au catalyseur Ni/SiH); 1 h; 77; 100-101/25; 1.4425; teneur en énoxy-silane: 84%.

(d). Catalyse par "Ni/Et₂S" et "Ni/NiS": Pour les catalyses par "Ni/NiS" on a utilisé habituellement le catalyseur obtenu, sauf indication contraire, par traitement du sulfure de nickel commercial par HSiEt₃ durant 70 h; quand la durée de traitement est seulement de 24 ou 48 h le catalyseur est symbolisé "Ni/NiS(24)" et "Ni/NiS(48)". Dans le Tableau 3 on a déjà donné diverses informations sur les réactions réalisées, on trouvera, ci-après, des données complémentaires; sont indiqués dans l'ordre: cétone catalyseur; Eb. fraction énoxy-silane (°C/mm); n_D^{20} de cette fraction.

Cyclohexanone; Ni/Et₂S; 125-126/25; 1.4617. Ni/NiS; 125-126/25; 1.4625.

Méthyl-2 cyclohexanone; Ni/Et₂S; 135-136/25; 1.4649. Ni/NiS; 82/1; 1.4660.

Méthyl-4 cyclohexanone; Ni/Et₂S; 135-136/25; 1.4558. Ni/NiS; 80/0.7; 1.4584.

Cyclopentanone; Ni/Et₂S; 110-111/23; 1.4577. Ni/NiS; 112/24; 1.4558.

EtCOMe; Ni/Et₂S; 89-90/25; 1.4378. Ni/NiS; 4 h à 120°; Rdt. 78%; 88/24; 1.4362; teneur en énoxy-silane: 78%. Ni/NiS(24); 90/25; 1.4381.

EtCOEt; Ni/Et₂S; 100-101/25; 1.4434. Ni/NiS(17) 101/25; 1.4433. Ni/NiS; 101/25; 1.4423.

PrCOMe; Ni/Et₂S; 99-100/25; 1.4383. Ni/NiS; 99-100/25; 1.4341.

t-BuCOMe; Ni/Et₂S; 101-102/25; 1.4360. Ni/NiS; 100-101/25; 1.4350.

t-BuCOEt; Ni/Et₂S; 119/25; 1.4491. Ni/NiS(48); 118/23; 1.4505.

PhCH₂COMe; Ni/Et₂S; 115/0.7; 1.5169. Ni/NiS; 113/0.5; 1.5139.

PhCH₂COEt; Ni/Et₂S; 140-141/0.9; 1.5075. Ni/NiS; 130-134/0.6; 1.5102.

Bibliographie

1 F. Fritz, Z. Naturforsch. B, 6 (1951) 116.

2 R. Calas et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. Paris, 245 (1957) 906.

3 N. Duffaut et R. Calas, Rev. Fr. Corps Gras, 5 (1958) 9.

- 4 H. Gilman et D. Wittenberg, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 501.
- 5 R. Calas, M.L. Josien, J. Valade et M. Villaneau, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **247** (1958) 2008.
- 6 M. Villaneau, Thèse de 3e Cycle, Bordeaux, 1958.
- 7 R. Calas, N. Duffaut et C. Bardot, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **249** (1959) 1682.
- 8 C. Bardot, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, 1959.
- 9 R. Calas, N. Duffaut et M.F. Menard, *Rev. Fr. Corps Gras*, **2** (1959) 85.
- 10 J.C. Miléo, Thèse 3e Cycle, Bordeaux 1960.
- 11 J. Valade, R. Calas et J.C. Miléo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 2213.
- 12 R. Calas, Conférence plénière, 1st International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague 1965; *Pure Appl. Chem.*, **13** (1966) 61.
- 13 E. Fraïnnnet, Conférence plénière, 2d International Symposium on Organosilicon Chemistry, Bordeaux 1968; *Pure Appl. Chem.*, **19** (1969) 489.
- 14 R. Calas, E. Fraïnnnet et J. Bonastré, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **251** (1960) 2987.
- 15 I.I. Lapkin, T.N. Povarnitsyna et L.A. Kostareva, *Zh. Obshch. Khim.*, **38** (1968) 1578.
- 16 I.I. Lapkin, T.N. Povarnitsyna et G.Ja. Anvarova, *Zh. Obshch. Khim.*, **35** (1965) 1835.
- 17 E. Fraïnnnet et R. Bourhis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 574.
- 18 N.E. Glushkova et N.P. Kharitonov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 88.
- 19 E. Lukevics, *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis Khim. Ser.*, (1963) 111; *Chem. Abstr.*, **59** (1963) 10102b.
- 20 N.E. Glushkova, N.P. Kharitonov, N.I. Volchinskaya, A.I. Dintses, V.N. Tregubova et Z.M. Stolyar, *Kremnuorg. Mater.*, (1971) 76, *Chem. Abstr.*, **78** (1973) 29887r.
- 21 I. Ojima et M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 938.
- 22 I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45** (1972) 3506.
- 23 K. Yamamoto, T. Hayashi et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) C 65.
- 24 I.S. Akhrem, M. Deneux et M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 932; *Chem. Abstr.*, **79** (1973) 53442b.
- 25 M. Deneux, I.S. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I. Myssoff et M.E. Vol'pin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2638.
- 26 S.I. Sadykh-Zade et A.D. Petrov, *Trud. Konf., Khim. Prakt. Prim. Kremn. Soed., Léningrad*, **1** (1958) 212; *Chem. Abstr.*, **53** (1959) 16939.
- 27 A.D. Petrov et S.I. Sadykh-Zade, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **121** (1958) 119.
- 28 A.D. Petrov et S.I. Sadykh-Zade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1932.
- 29 S.I. Sadykh-Zade et A.D. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, **29** (1959) 3, 194.
- 30 B.N. Dolgov, Yu.I. Khudobin, N.P. Kharitonov et N.A. Sergeeva, *Brevet USSR*, 160183, 16 Janv. 1964; dépôt le 4 Août 1962. *Chem. Abstr.*, **61** (1964) 5691e.
- 31 N.A. Andreeva, Yu.I. Khudobin, N.P. Kharitonov, *Kremnuorg. Mater.*, (1971) 53; *Chem. Abstr.*, **78** (1973) 16274 p.
- 32 (a) N.P. Kharitonov, B.N. Dolgov et Yu.I. Khudobin, *Trud. Konf., Khim. Prakt. Prim. Kremn. Soed., Léningrad*, **1** (1958) 217; *Chem. Abstr.*, **53** (1959) 11199 d;
(b) E.Y. Lukevics et M.G. Voronkov, *Organic insertion reactions of Group IV elements*, Consultants Bureau, New York, 1966.
(c) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko et V.A. Brattsev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **128** (1959) 551; *Chem. Abstr.*, **54** (1960) 7537 i;
(d) K. Rühlmann, 1st International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, *Scientific Communications, V. Chvalovsky, F. Mares et J. Hetflejš (Eds.)*, A/2. p. 5 à 10.
- 33 V.F. Mironov et N.G. Maksimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1964) 394.
- 34 E. Fraïnnnet, R. Calas, J. Dunogués et W. Bolcherl, *Brevet Fr.*, Dépôt no. 960071, 13 Janv. 1964; *Fr. 1391 833 (cl. c. 07f)* 12 mars 1965; *Chem. Abstr.*, **62** (1965) 16297 f; *Fr. Addn.*, 87502, 26 août 1966.
- 35 E. Brousse, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, Janv. 1964.
- 36 R. Bourhis, E. Fraïnnnet et S. Barsacq, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2698.
- 37 V. Siegfried, E. Fraïnnnet, H.C. Barthelemy et R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2698.
- 38 J. Dédier, R. Bourhis, V. Siegfried et E. Fraïnnnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2699.
- 39 E. Fraïnnnet et R. Bourhis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2134.
- 40 V. Martel-Siegfried, Thèse 3e Cycle, Bordeaux, Avril 1967.
- 41 E. Fraïnnnet, R. Calas, V. Martel-Siegfried, F. Moulines et E. Brousse, 3rd International Symposium on Organometallic Chemistry, Munich, 1967, abstracts p. 360.
- 42 (a) R. Bourhis et E. Fraïnnnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, bimensuel, Sept. no. 13b, (1970) 17;
(b) R. Bourhis et E. Fraïnnnet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272** (1971) 1153.
- 43 R. Bourhis, Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Bordeaux, Mars 1973.
- 44 N.E. Glushkova, N.P. Kharitonov et E.I. Zkharova, *Kremnuorg. Mater.*, (1971) 79; *Chem. Abstr.*, **79** (1973) 66460 n.
- 45 N.E. Glushkova, N.P. Kharitonov et V.N. Tregubova, *Zh. Obshch. Khim.*, **43** (1973) 1075.

- 46 R. Calas, E. Fraïnnnet et Y. Dentone, C.R. Acad. Sci. Paris, 259 (1962) 3777.
- 47 E. Fraïnnnet, R. Calas et Y. Colleuille, Brevet Fr., Dépôt no. 975304, 21 mai 1964.
- 48 W.K. Musker et G.L. Larson, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 627.
- 49 C.R. Krüger et E.G. Rochow, J. Organometal. Chem., 1 (1964) 476.
- 50 W.J. Potts et R.A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 15 (1959) 679.
- 51 J. Dédier, travaux non publiés.
- 52 N.L. Owen et N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 634.
- 53 A.I. Faworski et P. Ashmarin, J. Prakt. Chem., 88 (1913) 675.
- 54 L.H. Sommer, E.W. Pietrusza et F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 2108.
- 55 R. Calas, E. Fraïnnnet et E. Raducanu, note de laboratoire non publiée.
- 56 B.N. Dolgov, N.P. Khartonov et M.G. Voronkov, Zh. Obshch. Khim., 24 (1954) 1178.
- 57 Y. Nagai, K. Uetake et F. Yoshikawa, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 31 (1973) 759; Chem. Abstr., 80 (1974) 48091 i.