

C-SILYLATION ET DUPLICATION RÉDUCTRICE OBSERVÉES LORS DE L'ACTION DE $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ SUR DES COMPOSÉS CARBONYLÉS α -ÉTHYLÉNIQUES.

APPLICATION À LA PRÉPARATION D' ϵ -DICÉTONES À PARTIR DE CÉTONES α -ÉTHYLÉNIQUES

JACQUES DUNOGUÈS, RAYMOND CALAS, MOHAMMED BOLOURTCHIAN, CLAUDE BIRAN et NORBERT DUFFAUT (avec la collaboration technique de BERNARD BARBE)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405, Talence (France)

(Reçu le 15 décembre 1972)

SUMMARY

Two reactions, the 1,4-disilylation and the reductive duplication accompanied by *O*-silylation, can chiefly occur by action of the $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ system on various α -ethylenic carbonylated compounds. When the >C=C-C=O sequence of such derivatives is conjugated with another group (Ph-, >C=C< , -N< etc.), the 1,4-disilylation is the main reaction and affords upon hydrolysis the corresponding derivative β -silylated with respect to the carbonyl group (new illustrative example: the pseudo-ionone). In contrast to this, when the >C=C-C=O sequence is not conjugated with another group, the reductive duplication accompanied by *O*-silylation occurs and leads, after hydrolysis, to the corresponding ϵ -diketone (examples: methylbutenone, 2-cyclohexenone and isophorone). Such a reaction can be used in organic synthesis to prepare ϵ -diketones from α -ethylenic ketones. A mechanism permitting an homogeneous interpretation of all our results in this domain is proposed.

RÉSUMÉ

Deux réactions principales: disilylation en 1,4 et duplication réductrice accompagnée de *O*-silylation, peuvent entrer en jeu lors de l'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ sur divers composés carbonylés α -éthyléniques. Lorsque l'enchaînement >C=C-C=O de ces derniers est conjugué avec un autre groupe (Ph-, >C=C< , -N< etc.) la disilylation en 1,4 est prépondérante et l'on obtient après hydrolyse le dérivé silicié en β du groupe carbonyle (nouvel exemple illustratif: la pseudo-ionone). Par contre si l'enchaînement >C=C-C=O n'est pas conjugué avec un autre groupe la duplication réductrice accompagnée de *O*-silylation s'effectue essentiellement et conduit par hydrolyse de façon satisfaisante à l' ϵ -dicétone (exemples: la méthylbuténone, la 2-cyclohexénone et l'isophorone). La réaction peut donc être utilisée en synthèse organique pour préparer des ϵ -dicétones à partir de cétones α -éthyléniques. Un mécanisme permettant d'interpréter, de façon homogène, l'ensemble des résultats obtenus dans cette série, est proposé.

TABLEAU 1

SILYLATION DE COMPOSÉS CARBONYLÉS α -ÉTHYLÉNIQUES PAR $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$

Fonctions organiques étudiées	Composé carbonylé subissant la silylation par $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$	1,4-Disilylation (% par rapport au composé carbonylé de départ)	Duplication réductrice accompagnée de O-silylation (% par rapport au composé carbonylé de départ) (D): 4,4'-duplication (P): 2,2'-duplication (pinacolisation)
Aldéhydes ¹	Ph-CH=CH-CHO	65	Non étudiée
	MeCH=CH-CHO^7 $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}^7$	Si la disilylation a lieu elle s'effectue en faible proportion	Duplication réductrice complexe
Cétones ^{1,2,3}	Ph-CH=CH-CO-Me	86	5 (D)
	Ph-CH=CH-CO-Ph	55	30 (D)
	$\text{Me}_2\text{C=CH-CO-CH=CMe}_2$	60-75	15-30 (D)
	$\text{Me}_2\text{C-CH}_2\text{-CO-CH=CMe}_2$ Me_3Si	60	Non étudiée
	α -Ionone	10	65 (P)
	β -Ionone	60	10 (P)
Esters ⁴	Ph-CH=CH-COOEt	55	9 (D)
	$\text{Ph-CH=CH-COOEt (Et}_3\text{SiCl)}$	56	4.5 (D)
	$\text{Ph-CH=CH-COOCH}_2\text{Ph}$	60	8.5 (D)
	$\text{CH}_2=\text{C-COOBu}^7$ Me	70	Non déterminée
Amides ⁵	Ph-CH=CH-CO-NEt_2	80	5 (D)
	Ph-CH=CH-CO-NMePh	80	10 (D)
	Ph-CH=CH-CO-NPh_2	75	10 (D)
	Ph-CH=CH-CO-N 	83	10 (D)
	Ph-CH=CH-CO-N 	80	10 (D)
	$\text{CH}_2=\text{C-CO-NMe}_2$ Me	50	10 (D)
	$\text{CH}_2=\text{C-CO-NMePh}$ Me	50	10 (D)
	$\text{CH}_2=\text{C-CO-NPh}_2$ Me	75	6 (D)

(à suivre)

TABLEAU 1 (suite)

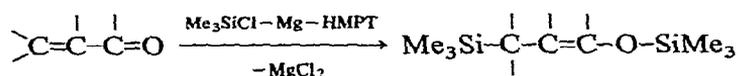
Fonctions organiques étudiées	Composé carbonylé subissant la silylation par $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$	1,4-Disilylation (% par rapport au composé carbonylé de départ)	Duplication réductrice accompagnée de O-silylation (% par rapport au composé carbonylé de départ) (D): 4,4'-duplication (P): 2,2'-duplication (pinacolisation)
	$\text{CH}_2=\underset{\text{Me}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{N}$ 	50	10 (D)
	$\text{CH}_2=\underset{\text{Me}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{N}$ 	50	10 (D)
Chlorures d'acides ⁶	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Cl}$	55 ^a	Non étudiée
	$\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Cl}$	35 ^a	Non étudiée
	$\text{CH}_2=\underset{\text{Me}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{Cl}$	75 ^a	Non étudiée

^a Nous observons en fait une trisilylation, la substitution de l'atome de chlore par un groupe SiMe_3 s'ajoutant à la disilylation en 1.4.

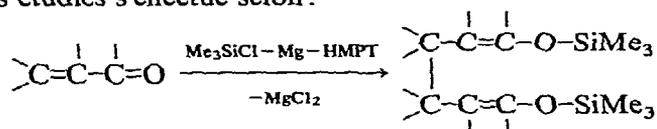
1. INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs nous avons, au laboratoire, étudié la silylation de divers composés carbonylés α -éthyléniques: aldéhydes¹, cétones¹⁻³, esters⁴, amides⁵ et chlorures d'acides⁶. Une vue d'ensemble de ce travail permet de mettre en évidence deux réactions principales:

(1) la disilylation en 1,4*:



(2) une duplication réductrice accompagnée de O-silylation qui, dans la plupart des cas étudiés s'effectue selon:



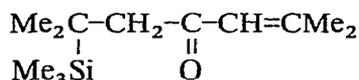
Lorsque l'encombrement stérique au niveau du carbone en position 4 est important (α et β -ionones³) la duplication réductrice s'effectue alors au niveau du carbone en 2 (pinacolisation) alors qu'avec les aldéhydes α -éthyléniques ou l'oxyde de mésityle⁷ la duplication réductrice est plus complexe car plusieurs composés se forment.

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 1.

* Voir ^a du Tableau 1 dans le cas des chlorures d'acides.

Le Tableau 1 appelle les remarques suivantes: (a) en série cinnamique où l'enchaînement >C=C-C=O est conjugué avec un groupe aromatique, tous les composés étudiés donnent avec de bons rendements la disilylation en 1,4; (b) en série méthacrylique tous les composés étudiés jusqu'ici ont donné également la disilylation en 1,4 d'une manière prépondérante; on peut, ici encore, admettre que la conjugaison de l'enchaînement >C=C-C=O est augmentée par la participation du doublet de l'atome d'azote (dans le cas des amides), d'un doublet libre de l'atome d'oxygène (cas des esters) ou de chlore (chlorures d'acides); (c) de même dans le cas particulier où l'enchaînement >C=C-C=O est conjugué avec une autre double liaison (phorone, β -ionone) la disilylation en 1,4 prévaut alors que lorsque le système >C=C-C=O n'a pas de conjugaison supplémentaire, (α -ionone), c'est la duplication réductrice qui, de loin, est prépondérante.

Les aldéhydes α -éthyléniques corroborent cette hypothèse puisque, bien que la réaction soit complexe, on observe surtout la formation de produits lourds. Seule la disilylation en -1,4 de:

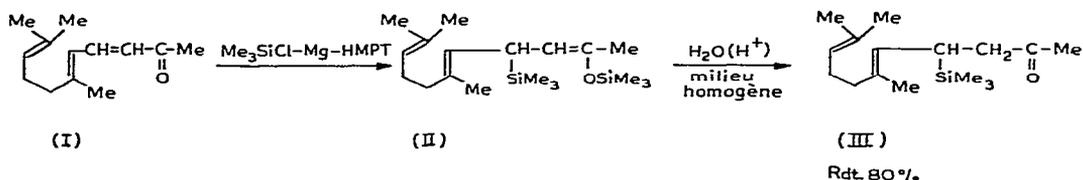


paraît surprenante; nous verrons plus loin que ce résultat peut entrer dans le cadre d'une interprétation générale.

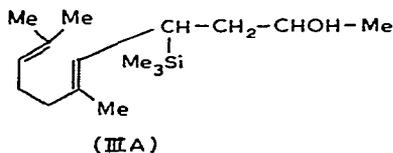
2. RÉSULTATS

À la lumière des observations ci-dessus, il semble donc possible de prévoir l'orientation de la réaction selon le composé de départ utilisé et nous avons confirmé ces hypothèses par de nouvelles synthèses, ainsi:

(1) La pseudo-ionone qui possède un enchaînement >C=C-C=O conjugué avec une autre double liaison subit, comme la β -ionone³ la disilylation en 1,4 selon:



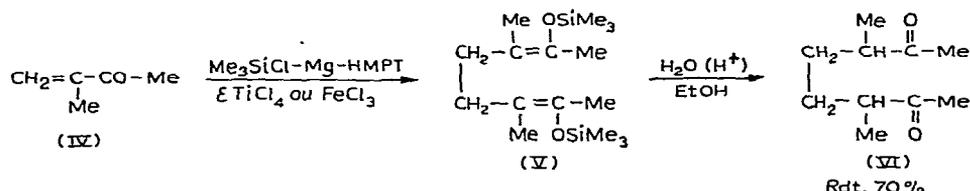
Par réduction de (III) par LiAlH_4 dans l'éther on obtient presque quantitativement l'alcool silicié correspondant (III A) (la cétone β -siliciée de la β -ionone donne dans les mêmes conditions l'alcool correspondant):



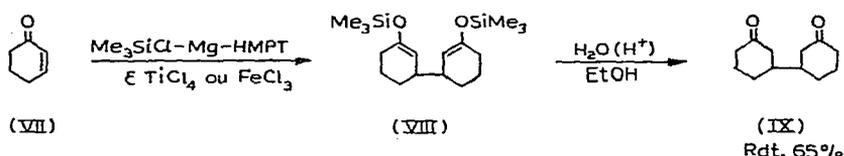
Les composés synthétisés ici n'avaient jamais été décrits. La duplication réductrice s'effectue en faibles proportions mais les dérivés issus de cette réaction n'ont pas été isolés.

(2) Lorsque l'enchaînement >C=C-C=O n'est pas conjugué avec un autre groupe, la duplication réductrice s'effectue avec de bons rendements et la méthode peut alors être utilisée, en synthèse organique, pour synthétiser des ε -dicétones à partir de cétones α -éthyléniques; trois cétones ont été étudiées: la méthylbuténone, la 2-cyclohexénone et l'isophorone. Le schéma réactionnel est le suivant:

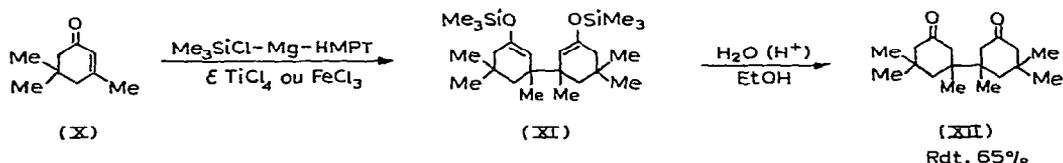
avec la méthylbuténone:



avec la 2-cyclohexénone:



avec l'isophorone:

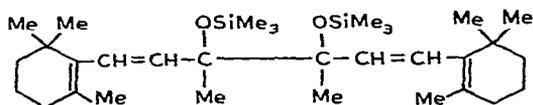


Les composés (VI), (IX) et (XII) obtenus sont vraisemblablement constitués d'un mélange des diastéréoisomères *méso* et *d, l*. Ces dérivés ayant précédemment été étudiés⁸⁻¹⁰, la stéréochimie n'a pas été envisagée ici.

Seul, parmi les composés intermédiaires, (V) a été séparé et purifié. Nous n'avons pas jugé utile de séparer (VIII) et (XI) car ils présentent peu d'intérêt dans notre étude. Toutefois, pour mieux juger du mécanisme réactionnel, ces dérivés ont été mis en évidence et identifiés sans ambiguïté par voie physicochimique (IR, RMN et spectrométrie de masse).

Lors de la synthèse de (VI), nous avons noté la formation d'un composé éthylénique qui pourrait résulter d'une duplication en 2,2', mais en quantité tellement faible que nous n'avons pu l'isoler.

(3) Le changement de solvant joue un rôle important: ainsi, si l'on utilise le THF au lieu de l'HMPT pour la silylation de la β -ionone, la C-silylation n'a pas lieu et, seule, la duplication réductrice s'effectue, donnant:



Mais même en présence de quantités catalytiques de FeCl_3 ou TiCl_4 habituellement utilisées pour de telles opérations³, la réaction est lente et incomplète.

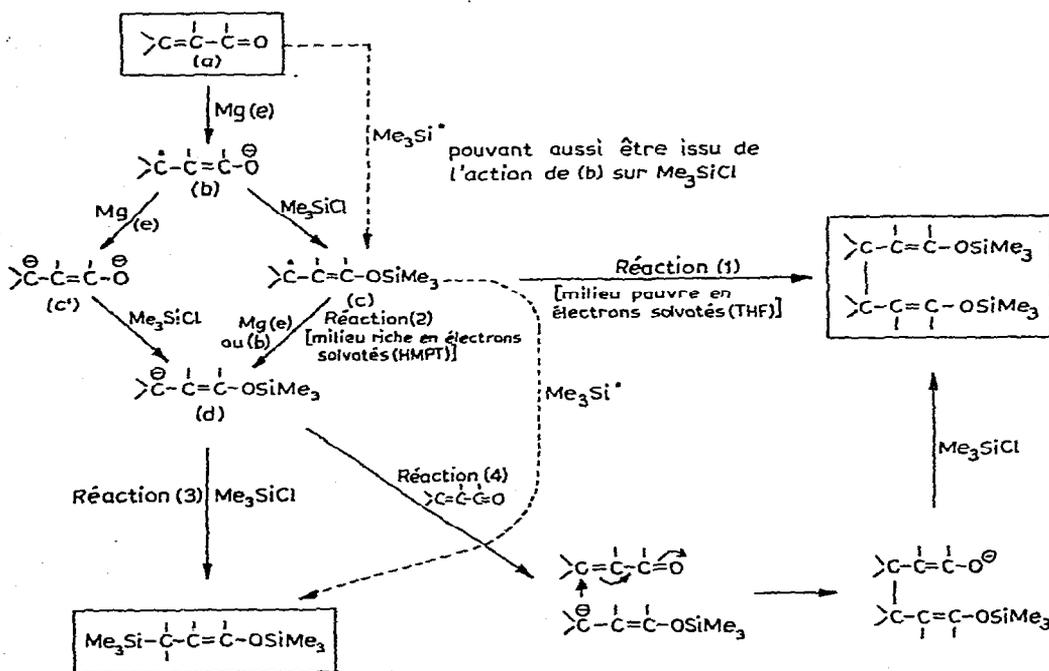
3. DISCUSSION

L'ensemble des observations et des résultats rapportés ici nous conduit à compléter le mécanisme envisagé lors de la silylation des amides α -éthyléniques⁵.

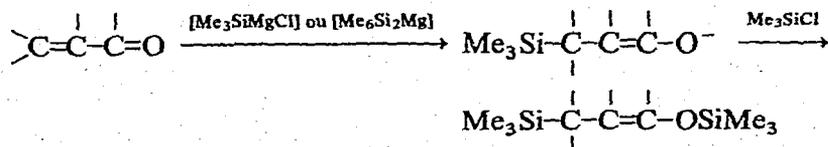
Nous proposons donc l'interprétation schématisée dans le Schéma 1 (où (b), (c), (c') et (d) sont stabilisés par conjugaison (voir ci-après).

SCHÉMA 1.

MÉCANISME PROPOSÉ DE LA SILYLATION DE $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ PAR $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ (ou THF)

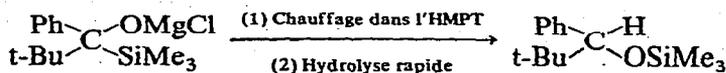


Le Schéma 1 appelle les remarques suivantes : (1) Nous n'avons pas retenu pour de telles réactions, l'intervention d'un organomagnésien silié de comportement analogue à celui d'un magnésien classique dans l'éther, qui expliquerait la disilylation en 1,4 :



En effet un tel schéma ne rendrait pas compte de la duplication réductrice; pour

expliquer une telle réaction il faudrait envisager une isomérisation de l'anion $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$ en $\text{C}^--\text{C}=\text{C}-\text{OSiMe}_3$. Une telle isomérisation, proposée en série benzylique pour des réactions du même type¹¹⁻¹³ a été mise en évidence au laboratoire lors d'études concernant des dérivés de la pivalophénone¹⁴:



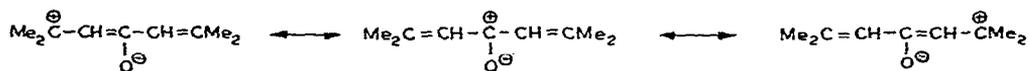
Toutefois, lorsqu'on connaît l'extrême réactivité des ions RO^- dans l'HMPT vis-à-vis de Me_3SiCl , un tel mécanisme ne permettrait pas d'expliquer pourquoi la C-silylation ne s'effectue pas en quantité importante dans tous les cas et notamment avec la méthylbutenone, la 2-cyclohexenone et l'isophorone. De plus, si un organomagnésien silicié semblable à $\text{RMgX}/\text{Et}_2\text{O}$ intervenait on ne comprendrait pas pourquoi un tel réactif ne donne pas, de façon générale, la C-silylation en série aliphatique. Donc si un organomagnésien silicié se forme—il faut noter qu'une telle hypothèse a, dans notre cas, été féconde—il paraît plus vraisemblable qu'il se rapprochera davantage d'un organomagnésien carboné dans l'HMPT. Lorsqu'on connaît le comportement radicalaire des organomagnésiens classiques dans l'HMPT¹⁵⁻¹⁷, une telle hypothèse ne peut être rejetée.

(2) Finalement, bien que plusieurs auteurs aient envisagé¹⁸ et peut-être mis en évidence^{19,20} des composés à liaison Si-Mg, aucun magnésien silicié n'a jamais été isolé. Comme la formation d'ions-radicaux, dans l'HMPT, en présence de magnésium est connue²¹⁻²³, nous avons préféré, à l'heure actuelle, retenir pour cette raison le modèle de l'ion-radical évoluant vers un radical silicié (le mécanisme étant alors analogue à celui donné par un magnésien silicié de comportement radicalaire). Cet ion-radical pourrait soit se dupliquer lorsque le milieu n'est pas suffisamment riche en électrons solvatés, par exemple dans le THF (réaction 1), soit donner un carbanion silicié (d) lorsque le milieu est suffisamment riche en électrons (réaction 2 dans l'HMPT) ce qui expliquerait pourquoi la benzophénone²⁴ et la β -ionone donnent la duplication réductrice dans le THF alors que, si l'on opère dans l'HMPT, la C-silylation est préférentielle dans les deux cas^{3,25}, à condition d'opérer en présence d'un excès de chlorosilane.

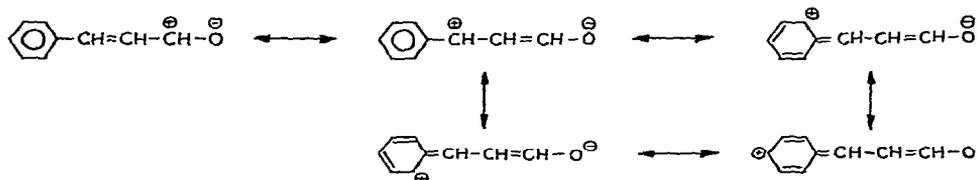
Les différentes possibilités d'évolution du carbanion (d) permettent d'expliquer l'orientation de la réaction en fonction de la nature du produit de départ. En effet, au niveau de (d) la C-silylation (réaction 3) et la duplication réductrice (réaction 4) sont concurrentielles. Si l'on considère cette dernière on voit que, pour que l'attaque nucléophile par (d) puisse avoir lieu, il est nécessaire qu'un certain caractère δ^\oplus apparaisse sur le carbone en 4 (Il faut rappeler que l'hypothèse d'une attaque nucléophile d'une molécule de départ par (d) avait été formulée, pour nos réactions en série benzylique, par Chan et Vinokur¹². Ce caractère δ^\oplus apparaissant en présence des carbanions sera affaibli par la présence du groupe Me sur le carbone en 3 ce qui explique que la série méthacrylique soit particulièrement favorable, de façon générale, à la C-silylation.

Si l'on augmente la conjugaison, on affaiblit le caractère δ^\oplus du carbone 4: la réaction est défavorisée au détriment de la C-silylation (réaction 3). Ainsi, la phorone, la β -ionone, la benzalacétone, la benzalacétophénone et l'aldéhyde cinnamique ont un système $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ conjugué soit avec une double liaison, soit avec un groupe aromatique: la charge δ^\oplus susceptible d'apparaître sur le carbone 4 est

délocalisée. Par exemple, avec la phorone, on peut écrire les formules limites suivantes :

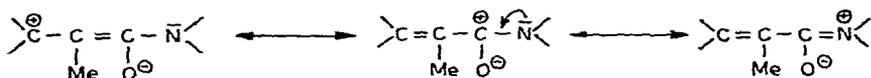


Avec l'aldéhyde cinnamique :



Cette délocalisation défavorise la réaction 4, par conséquent la C-silylation sera préférentielle. Nous avons ainsi pu prévoir la C-silylation de la pseudo-ionone.

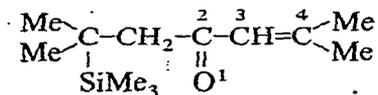
Avec les amides méthacryliques la conjugaison du système $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ est augmentée par la participation du doublet de l'atome d'azote; on peut ainsi écrire les formules limites :



Avec les amides cinnamiques la conjugaison est encore accrue par la participation du noyau aromatique; cela explique les rendements élevés en dérivés de C-silylation.

Avec les chlorures d'acides on peut raisonner de même en tenant compte de l'effet donneur du chlore (+M).

Cette interprétation peut aussi expliquer la disilylation en 1,4 de



Ici encore le caractère δ^{\oplus} susceptible d'apparaître sur le carbone en 4 est partiellement compensé par l'effet donneur des deux groupes méthyles; la duplication réductrice est défavorisée, ce qui rend la disilylation en 1,4 possible. Ce résultat a par la suite été confirmé avec l'oxyde de mésityle. Si l'on n'augmente pas la conjugaison du système $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, la duplication réductrice s'effectue alors (cas de l' α -ionone, de la méthylbuténone, de la 2-cyclohexénone et de l'isophorone). En ce qui concerne le rôle de FeCl_3 ou de TiCl_4 , nous pourrions supposer, à partir de l'anion allylique (d), la formation avec le métal de transition d'un complexe intermédiaire, plus stable que l'anion lui-même, qui favoriserait donc la réaction. Cette interprétation s'inspirant de celle proposée par Felkin²⁷ lors d'études concernant la réduction d'alcools allyliques par les organomagnésiens en présence de complexes de métaux de transition permettrait de rattacher ces résultats au mécanisme général de catalyse par ces métaux.

4. PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Cas de la pseudo-ionone**Silylation de la pseudo-ionone*

La pseudo-ionone a été préparée de façon classique par condensation du citral sur l'acétone²⁰.

La silylation est effectuée dans les mêmes conditions que pour la β -ionone, à partir de 4.9 g (0.2 at.-g) de magnésium en poudre, 180 ml d'HMPT, 65 g (0.6 mole) de triméthylchlorosilane et 38.4 g (0.2 mole) de (I); nous obtenons par distillation un mélange d'énoxysilane-C-silicié (II) et de cétone attendue (III). L'hydrolyse est alors reprise à 60–70°, en milieu homogène dans l'alcool en présence d'eau et de quelques ml de HCl concentré de manière à opérer à pH 1. Après 24 h, le milieu est neutralisé et l'alcool éliminé sous vide. Après extraction à l'éther, la phase organique est à nouveau lavée, séchée sur Na₂SO₄ et distillée. Nous recueillons alors 42.5 g de (III) (Rdt. 80%).

À partir du mélange (II) + (III), (II) peut être séparé par distillation fractionnée dans un appareil à pouvoir séparateur élevé ou par chromatographie préparative (voir plus loin).

Préparation des alcools siliciés (IIIA) (dérivé de la pseudo-ionone) et (IIIB) (dérivé de la β -ionone)

(IIIA) a été préparé de façon classique par réduction de (III) par LiAlH₄ dans l'éther selon un mode opératoire précédemment décrit pour des réductions analogues¹ (Rdt. 90%). L'alcool silicié (IIIB) dérivé de la cétone siliciée obtenue à partir de la β -ionone a été préparé selon le même processus (Rdt. \approx 90%).

Identification des produits obtenus

Tous les composés obtenus décrits dans cette note ont été identifiés par spectrographie IR, RMN, microanalyse et certains par spectrométrie de masse ou par recouplement de structure et chromatographie en phase gazeuse. L'appareil IR utilisé est du type Perkin-Elmer 457. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 en solution CCl₄ avec HCCl₃ placé à δ 7.27 ppm comme référence interne. Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Hewlett-Packard F & M soit sur colonnes Carbowax 20 M à 25 % sur chromosorb P, soit sur colonnes Silicones SE 30 à 25 % sur célite. Les chromatographies préparatives ont été réalisées sur un appareil Carlo-Erba, modèle P (mêmes colonnes que pour les chromatographies analytiques).

(II) n'a pas été séparé à l'état pur, mais souillé d'environ 20% de (III). La purification nécessiterait l'emploi d'un appareil à distiller à pouvoir séparateur élevé ou la chromatographie préparative. (II) a toutefois été identifié sans ambiguïté par RMN et spectrométrie de masse (pic moléculaire pour $M = 338$).

(III): $\bar{E}b_2$ 120°; n_D^{20} 1.4731. (Microanalyse, trouvé: C, 72.21; H, 11.21; Si, 10.07. C₆H₃₀OSi calc.: C, 72.18; H, 11.27; Si, 10.52%.) IR: à côté des bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe₃, on observe la bande d'absorption $\nu(C=O)$ à 1715 cm⁻¹. Les spectres de masse (pic moléculaire pour $M = 266$) et de RMN (Fig. 1) confirment la formule adoptée pour (III).

(IIIA): $\bar{E}b_2$ 125°; n_D^{20} 1.4770. (Microanalyse, trouvé: C, 71.82; H, 12.15; Si, 10.11. C₁₆H₃₂OSi calc.: C, 71.64; H, 11.94; Si, 10.44%.)

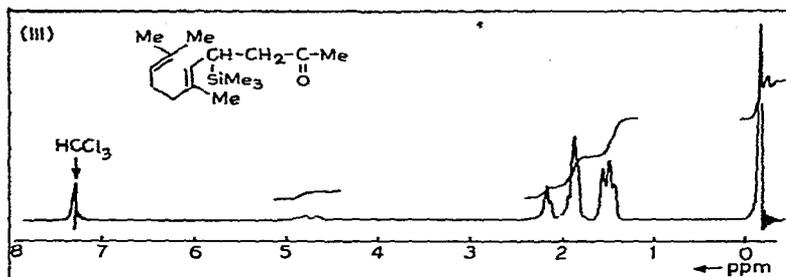


Fig. 1. Spectre RMN de (III).

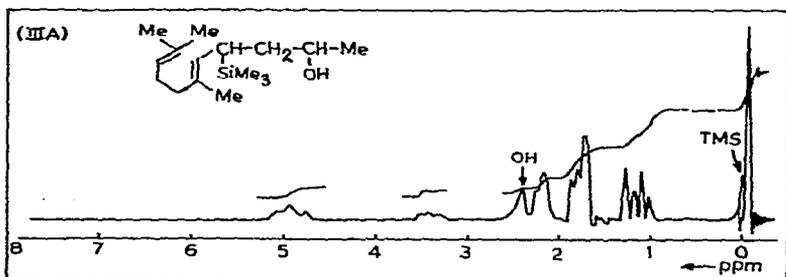


Fig. 2. Spectre RMN de (IIIA).

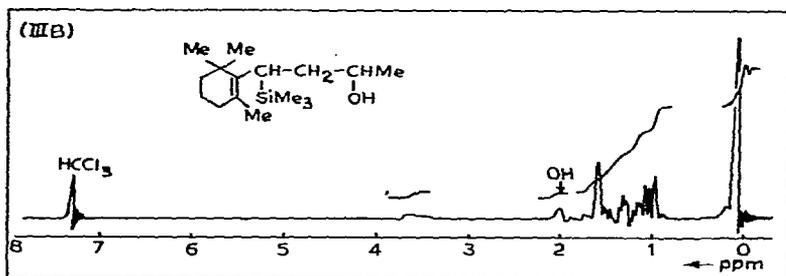


Fig. 3. Spectre RMN de (IIIB).

(IIIB): Éb_1 120°; n_D^{20} 1.4983. (Microanalyse, trouvé: C, 71.54; H, 11.79; Si, 10.45. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{OSi}$ calc.: C, 71.64; H, 11.94; Si, 10.44%.)

Les spectres RMN et IR (présence de $\nu(\text{OH})$ à $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) confirment pour (IIIA) et (IIIB) la structure proposée (spectres RMN: Fig. 2 (pour IIIA) et Fig. 3 pour (IIIB)).

Silylation de la méthylbuténone

Réaction de silylation

Dans un appareil analogue à celui ayant servi à la silylation de la pseudoionone nous introduisons 7.3 g (0.3 at.-g) de magnésium en poudre, 120 ml d'HMPT, 66 g (0.6 mole) de triméthylchlorosilane et 5 gouttes de TiCl_4 . Le mélange réactionnel étant porté à 40°, on ajoute alors goutte à goutte 17 g (0.2 mole) de méthylbuténone (III) en solution dans 30 ml d'HMPT (durée de la coulée: 1 h environ). Le mélange est

alors porté à 80°, toujours sous agitation (3 jours environ), afin de parfaire la réaction. Après refroidissement le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé dans un bécher contenant de l'eau glacée et de l'éther; la phase étherée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur Na₂SO₄ et l'éther éliminé.

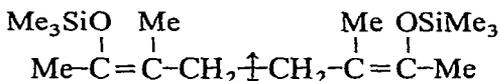
Par distillation sous pression réduite, nous isolons un mélange contenant environ 18 g de (V) et 2 g de (VI). Le rendement global de l'opération est de 70% environ; (V) peut être isolé pur par une nouvelle rectification.

Hydrolyse de (V) en ϵ -dicétone (VI)

Le produit (V) est hydrolysé au reflux de l'alcool en présence d'eau et de quelques ml d'acide chlorhydrique concentré. Après 24 h, le milieu est neutralisé et l'alcool éliminé sous vide. La phase organique, extraite à l'éther est à nouveau lavée, séchée et distillée. (V) donne presque quantitativement (VI) séparé par distillation.

Identification des produits obtenus

(V): Éb₁ 110°; n_D²⁰ 1.4476. (Microanalyse, trouvé: C, 61.38; H, 10.80; Si, 17.45. C₁₆H₃₄O₂Si₂ calc.: C, 61.14; H, 10.82; Si, 17.82%.) IR: ν (C=C) 1680 cm⁻¹. En spectrométrie de masse, comme pour d'autres dérivés de duplication précédemment étudiés^{1,4,5}, si l'on observe le signal correspondant à la masse moléculaire (M = 314) le signal le plus intense correspond à la masse M/2 = 157 ce qui provient de la scission:



(VI) Éb₂ 115°; n_D²⁰ 1.4495 (Réf. 8: Éb₁₇ 131°; n_D^{18.5} 1.4431). (Microanalyse, trouvé: C, 71.21; H, 10.70; O, 18.01. C₁₀H₁₈O₂ calc.: C, 70.51; H, 10.58; O, 18.82%.) IR: ν (C=O) 1720 cm⁻¹. Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour M = 170 beaucoup moins intense que pour M/2 = 85.

Les spectres RMN de (V) et (VI) confirment la structure proposée (Figs. 4 et 5).

Silylation de la 2-cyclohexénone

Réaction de silylation

Dans les mêmes conditions que pour la méthylbuténone, nous obtenons un mélange d'énoxysilane (VIII) et de ϵ -dicétone (IX) avec un rendement global de 65%. Nous n'avons pas séparé (VIII) à l'état pur.

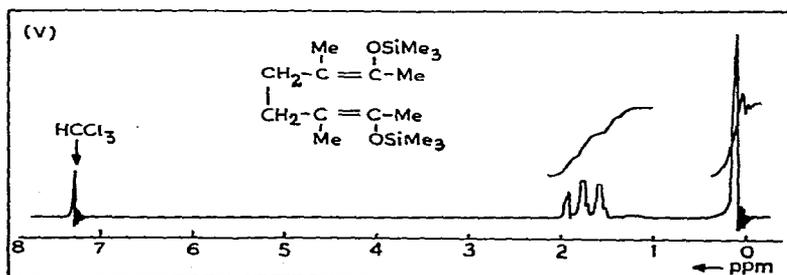


Fig. 4. Spectre RMN de (V).

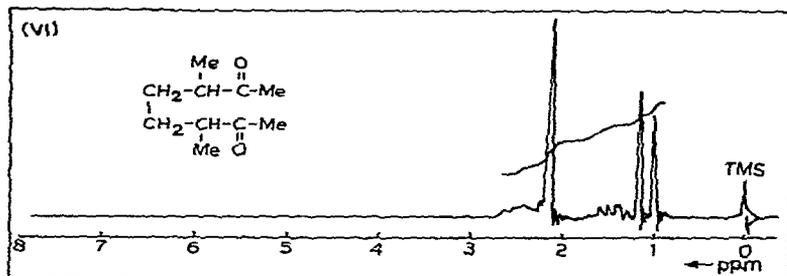


Fig. 5. Spectre RMN de (VI).

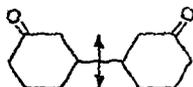
Hydrolyse de (VIII) en ϵ -dicétone (IX)

Le mélange (VIII)–(IX) est hydrolysé au reflux de l'alcool en milieu homogène en présence d'eau et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que précédemment (durée plus longue : 48 h). Après distillation sous vide poussé (0.5 mm de Hg) on obtient un mélange visqueux qui cristallise difficilement, constitué vraisemblablement du mélange des deux diastéréoisomères *méso* (F 97°) et *d, l* (F 63–65°)⁹. Nous n'avons pas séparé ces produits.

Identification des produits obtenus

(VIII) n'a pas été séparé mais seulement identifié par IR ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1675 cm^{-1}), RMN et spectrométrie de masse (pic moléculaire correspondant à $M = 338$ et surtout signal intense pour $M/2 = 169$ correspondant à la scission de la liaison C–C reliant les deux cycles.

(IX) a également été identifié par IR ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1715 \text{ cm}^{-1}$) RMN⁹, spectrométrie de masse (pic moléculaire pour $M = 194$, faible par rapport au signal correspondant à $M/2 \approx 97$) correspondant à la scission :



(Microanalyse, trouvé: C, 74.24; H, 9.43; O, 16.35. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ calc.: C, 74.22; H, 9.27; O, 16.49%.)

*Silylation de l'isophorone**Réaction de silylation*

Dans les mêmes conditions que précédemment nous avons obtenu un mélange de (XI) et (XII) avec un rendement global d'environ 65%.

Hydrolyse de (XI) en ϵ -dicétone (XII)

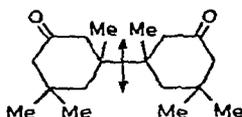
L'hydrolyse acide prolongée (60 h) au reflux de l'alcool, en milieu homogène, de (XI) conduit à (XII) qui est séparé dans les mêmes conditions que (IX): bien qu'une partie de (XII) ait tendance à cristalliser, le rendement a été établi après distillation, sous vide poussé du produit (XII) brut, contenant vraisemblablement un mélange des deux isomères *méso* et *d, l* (Rdt. $\approx 65\%$). Le dérivé *méso* (F 163°) est isolé en tête de cristallisation (méthanol), qui est assez difficile.

Identification des produits obtenus

(XI) a été comme (VIII), identifié par RMN, IR ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1665 cm^{-1}) et spectrométrie de masse (notamment le pic moléculaire pour $M = 422$ et signal pour $M/2 = 211$ relativement beaucoup plus intense).

(XII) Le composé F 163° correspond à la forme *méso* du dérivé de duplication réductrice de l'isophorone (précédemment préparé à partir d'isophorone et de magnésium dans l'éther¹⁰), le dérivé racémique fondant à 124°: Nous n'avons pas étudié la stéréochimie de la réaction dans notre cas, mais il est vraisemblable que —comme dans le cas de la 2-cyclohexénone—les deux isomères sont formés puisqu'en queue de recristallisation nous isolons de petites quantités de produit (F 130°) qui pourraient contenir de l'isomère *d, l*.

(XII) a été identifié par IR ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1708 cm^{-1}), RMN¹⁰, spectrométrie de masse, le signal correspondant à $M/2 = 139$ étant très intense et provenant de la scission:



Comme dans le cas de la 2-cyclohexénone, la cristallisation de l' ϵ -dicétone est parfois difficile.

CONCLUSION

Le système triméthylchlorosilane-Mg-HMPT permet: (1) La C-silylation des composés carbonyles α -éthyléniques conduisant, après hydrolyse, aux dérivés β -siliés correspondants, lorsque l'enchaînement $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ est conjugué de façon complémentaire avec un autre groupe tel que *Ph- , $\text{>C}=\text{C}$, -N , -OR .

(2) La duplication réductrice, accompagnée de O-silylation de cétones α -éthyléniques possédant un enchaînement $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ qui ne comporte pas de conjugaison complémentaire suffisante.

A ce sujet il faut rappeler que de nombreux travaux concernant la réduction de cétones α -éthyléniques par les métaux ou par voie électrolytique ont été effectués par Wiemann et coll.²⁹ ou par Baizer³⁰, qui ont montré que la réaction, souvent complexe, conduisait à des dérivés de duplication. Des recherches plus récentes de Wiemann et coll.^{9,10,29-33}, nous retiendrons en particulier les résultats obtenus lors de la duplication réductrice de la 2-cyclopenténone et de la 3-méthyl-2-cyclopenténone³², de la 2-cyclohexénone⁹ et la 4,4-diméthyl-2-cyclohexénone³³. Bien que divers métaux (Zn, Mg ...) aient été utilisés pour ces duplications, l'amalgame de sodium donne, de loin les meilleurs résultats (rendements respectifs en ϵ -dicétone 50, 80, 80 et 23%). La duplication réductrice de l'isophorone par Na, Li ou Mg selon le même processus a également été étudiée^{10,34,35} mais, dans tous les cas, les rendements sont inférieurs à 15%. Quant au dérivé de duplication réductrice de la méthylbuténone, il avait seulement été signalé par Wiemann et Jon²⁶, qui l'avaient obtenu à partir de la méthylisopropylcétone.

* Les composés du type $\text{>C}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Ph}$ seront étudiés ultérieurement en vue de déterminer si la di-silylation a lieu en 1,2 ou 1,4.

D'autres voies d'accès à des α -dicétones à partir de cétones éthyléniques et d'hydrogénosilanes ont également été proposées par Fraïnnet et coll.³⁶.

La méthode que nous proposons paraît avantageuse par rapport aux méthodes déjà existantes puisqu'elle fait appel à des composés facilement accessibles et donne des rendements satisfaisants. Elle constitue une nouvelle application à la synthèse organique des propriétés du système triméthylchlorosilane-magnésium-HMPT.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Calas, J. Dunoguès et M. Bolourtchian, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 2 R. Calas et J. Dunoguès, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 270 (1970) 855.
- 3 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 269.
- 4 J.-P. Picard (Groupe de recherches du Doyen R. Calas), *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 279.
- 5 M. Bolourtchian, P. Bourgeois, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 139.
- 6 J. Dunoguès, M. Bolourtchian, R. Calas, N. Duffaut et J.-P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 157.
- 7 Groupe de recherches du Doyen R. Calas (J.-P. Picard), à paraître.
- 8 J. Wiemann et M. Jon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 937.
- 9 E. Touboul, F. Weisbuch et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 381.
- 10 J. Meinwald et L. Hendry, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1446.
- 11 R. West, R. Lowe, N. F. Stewford et A. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 282; A. Wright, B. Ling, P. Boudjouk et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4784.
- 12 T. H. Chan et E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 75.
- 13 C. Biran (Groupe de recherches du Doyen R. Calas) *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques*, Bordeaux, 1972.
- 14 Groupe de recherches du Doyen R. Calas (J.-P. Pillot), à paraître.
- 15 C. Blomberg et H. S. Mosher, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 519.
- 16 J. F. Fauvarque et E. Rouget, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 267 (1968) 1355.
- 17 T. Holm, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C45.
- 18 H. J. S. Winkler et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1961) 1265.
H. Gilman et W. Steudel, *Chem. Ind.*, (1959) 1094.
M. V. Georges, D. J. Peterson et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 403.
W. Steudel et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6129.
F. Glocking et K. A. Hooton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3509.
T. G. Selin et R. West, *Tetrahedron*, 5 (1959) 97.
- 19 N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 268 (1969) 967.
- 20 K. Tamao, M. Kumada et A. Noro, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 169.
- 21 M. Fontanille et P. Sigwalt, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 262 (1966) 1208; *ibid.*, 263 (1966) 316.
- 22 J.-P. Pascault et J. Golé, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 263 (1966) 115.
- 23 J.-P. Pascault, M. Bartagnon-Weisrock et J. Golé, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 264 (1967) 220.
- 24 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pesciotti et J. Dunoguès, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 267 (1968) 322.
- 25 Groupe de recherche du Doyen R. Calas (M. Bolourtchian), travaux non publiés.
- 26 G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade et P. Powell, *Les Bases de la Chimie des Composés Organo-métalliques*, Gauthier-Villars, Paris, 1970.
- 27 H. Felkin, communication privée.
- 28 A. Russel et R. L. Kenyon, *Organic Synthesis Collective, Vol. 3*, Wiley, New York, 1955, p. 747.
- 29 J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2545.
- 30 M. M. Baizer, *Tetrahedron Lett.*, (1953) 973.
- 31 J. Wiemann et M. L. Bouguerra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1892;
J. Wiemann, B. Gastambide et Y. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2493.
A. Zysman, G. Dana et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1019.
J. Wiemann, N. Ronzani et J. J. Godfroid, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 2935.
J. Wiemann, M. R. Monot, G. Dana et J. Chucho, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3293.

- 32 J. Wiemann, P. F. Casals et S. Risse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1281.
- 33 J. Wiemann, S. Risse et P. F. Casals, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 381.
- 34 W. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 663.
- 35 J. Morizur, B. Furth et J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1422.
- 36 Travaux de E. Frainnet, R. Bourhis et V. Siegfried-Martel, cf. E. Frainnet, *J. Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 489.