

Journal of Organometallic Chemistry, 93 (1972) 51–70
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

APPLICATION DU SYSTEME $\text{Me}_3\text{SiCl-Li-THF}$ A LA SYNTHÈSE D'ACYLSILANES, D'ALCOOLS, D'ALDEHYDES, D'ESTERS ET DE NITRILES C-SILICIÉS

J.-P. PICARD, A. EKOUYA, J. DUNOGUES, N. DUFFAUT et R. CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques de Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 6 janvier 1975)

Summary

Synthesis of *C*-silylated products by silylation of various functional saturated derivatives (aldehydes, nitriles, acid anhydrides and esters), by means of the $\text{Me}_3\text{SiCl-Li-THF}$ system used at 0–10°C, is described. Most of the products obtained are new. A mechanism explaining the formation of these derivatives is proposed.

Résumé

Les auteurs décrivent la synthèse de composés *C*-siliciés par silylation de divers dérivés fonctionnels (aldéhydes, nitriles, anhydrides d'acides et esters, saturés ou insaturés) au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl-Li-THF}$ utilisé à 0–10°C. La plupart des composés obtenus sont nouveaux. Un mécanisme est proposé pour expliquer leur formation.

Introduction

Au Laboratoire nous avons montré l'efficacité du système $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}^*$ pour réaliser des réactions de *C*-silylation directe de composés fonctionnels au moyen de chlorosilanes [1]. Cependant ce système s'est révélé inapte à la *C*-silylation dans le cas notamment des composés carbonylés saturés (mis à part le chlorure de pivaloyle [2]) ou α -éthyléniques, lorsque l'ensemble carbonyle-double liaison éthylénique n'est pas conjugué avec un autre groupe insaturé (on observe alors une duplication réductrice [3,4]).

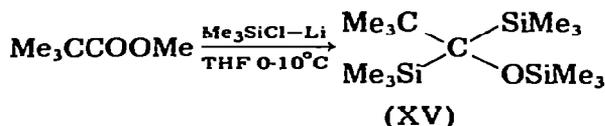
Ceci nous a incité à mettre au point un autre système réactif susceptible d'apporter des résultats intéressants. C'est ainsi que le système $\text{Me}_3\text{SiCl-Li-THF}$ a été retenu. En effet, utilisé à 0–10°C, il nous a permis de réaliser des *C*-silylations

* HMPT = hexaméthylphosphotriamide.

(3) Esters saturés

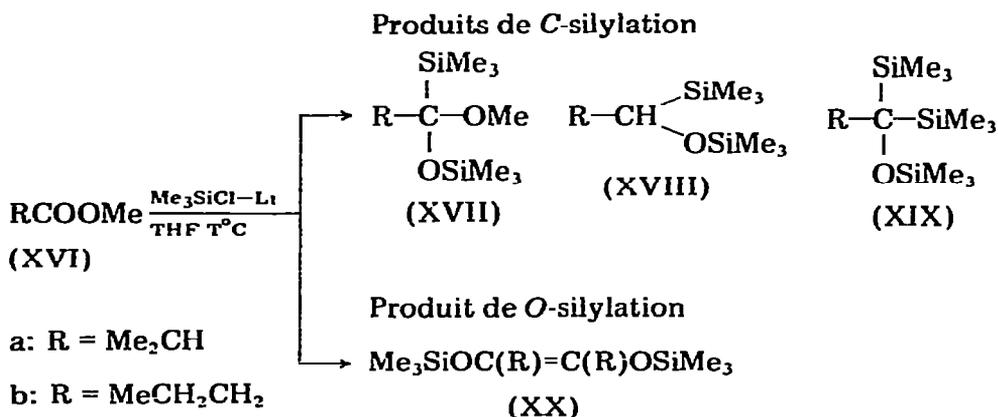
Contrairement au système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$, le système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Li}-\text{THF}$ est apte à réaliser la *C*-silylation directe d'esters saturés. Plusieurs exemples ont été étudiés: pivalate, isobutyrate, butyrate, cyclopropylcarboxylate et carbonate de méthyle.

(a) *Pivalate de méthyle*. Nous observons la réaction suivante:



Cet alcoxysilane (Rdt. 63%) a déjà été préparé par silylation du chlorure de pivaloyie au moyen de $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$ [2]. Nous n'avons pas réussi à l'hydrolyser pour obtenir l'alcool correspondant.

(b) *Butyrate et isobutyrate de méthyle*. Ces esters donnent lieu à deux types de réaction: une réaction de *C*-silylation et aussi une réaction de duplication réductrice (avec *O*-silylation) analogue à celle réalisée par Rühlmann avec le système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Na}-\text{éther}$ [13]. Nous obtenons en effet:

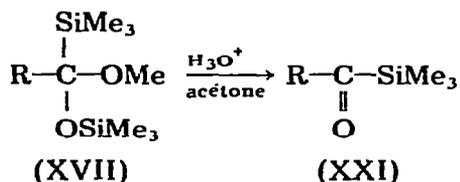


Signalons que les acétals mixtes (XVII) s'hydrolysent très facilement en les acylsilanes correspondants (XXI):

TABLEAU I

SILYLATION DES BUTYRATE ET ISOBUTYRATE DE METHYLE. RENDEMENTS ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Esters	T(°C)	Rdt. (%)					C-silylation/O silylation
		XVII	XVIII	XIX	XX		
$\text{Me}_2\text{CHCOOMe}$ (XVIa)	0-10	15	23	30	17	4	
	0-5	38		48	9	9.5	
$\text{MeCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ (XVIb)	15-20	11		16	64	0.43	

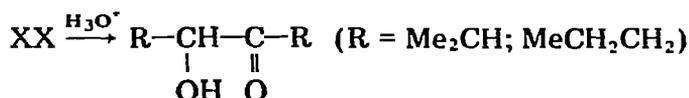


L'isobutyroyltriméthylsilane (XXIa) n'a jamais, à notre connaissance, été décrit; par contre le butyroyltriméthylsilane (XXIb), déjà mentionné par Walborsky et coll. [14], a été préparé au Laboratoire à partir du butyrate d'imidazole au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$ [15].

D'autre part l'alcoxysilane XVIIIa a déjà été obtenu à partir de l'isobutyraldéhyde (produit I); quant à XVIIIb, nous ne l'avons jamais mis en évidence.

Comme le produit trisilicié XV, XIXa et XIXb ne s'hydrolysent pas.

Les composés XXa et XXb sont identiques à ceux obtenus par Schräpler et Rühlmann [16]; par hydrolyse ils donnent les acyloïnes correspondantes [16] avec d'excellents rendements:



Enfin il faut surtout rappeler l'influence prépondérante de la température sur l'orientation de la réaction, phénomène déjà observé dans le cas des cétones [6]. A ce propos, la réaction avec le butyrate en fournit un exemple très net (Tableau 1): en effet il suffit que la température, de $0-5^\circ\text{C}$, s'élève à $15-20^\circ\text{C}$ pour voir le rapport C-silylation/O-silylation tomber de 9.5 à 0.43.

(c) *Cyclopropylcarboxylate de méthyle*. L'étude de l'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Li}-\text{THF}$ sur cet ester a été effectuée afin de savoir si nous assisterions ou non à l'ouverture totale, ou partielle, du cycle cyclopropanique au cours de la réaction. En fait nous obtenons à la fois des produits d'ouverture et de non-ouverture selon:

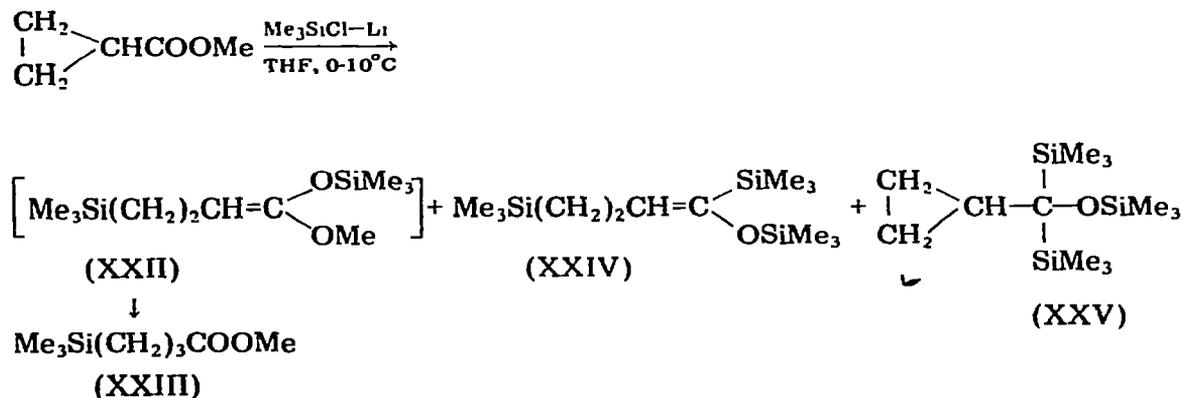


TABLEAU 2

SILYLATION DE $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOR}$, INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

T(°C)	XXX (%)		XXXII (%)	
	a	b	a	b
0-5	55	60	15	10
15-20	20	32	35	52

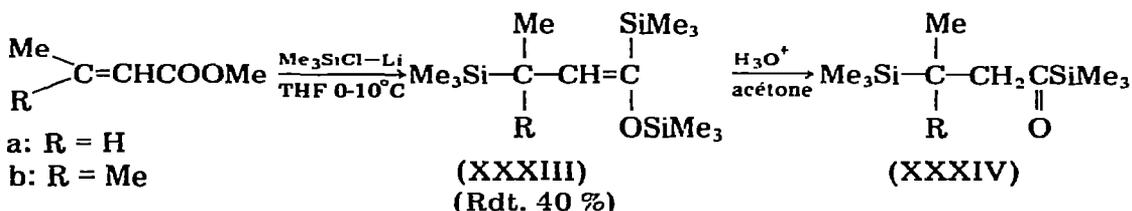
$\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$ où la duplication réductrice (duplication au niveau du carbone en β de la fonction ester) est générale [4].

(a) *Méthacrylates de méthyle et de n-butyle*. Nous observons les deux types de réaction: addition 1,4 et duplication réductrice. Nous obtenons en effet:

Les rendements respectifs en XXIX et XXXI et par conséquent en XXX et XXXII (l'hydrolyse étant quantitative), sont fonction de la température à laquelle la réaction est effectuée (Tableau 2). A 0-5°C, la C-silylation est prépondérante alors qu'à 15-20°C c'est la duplication réductrice [18].

Signalons que XXXa [19], XXXb [4], XXXIIa [20] et XXXIIb [4] ont déjà été obtenus par d'autres voies.

(b) *Crotonate et sénécoate de méthyle*. Les deux esters réagissent différemment des méthacrylates. En effet nous obtenons un produit trisilicié XXXIII qui, par hydrolyse en milieu homogène, donne l'acylsilane XXXIV avec un rendement quasi-quantitatif:

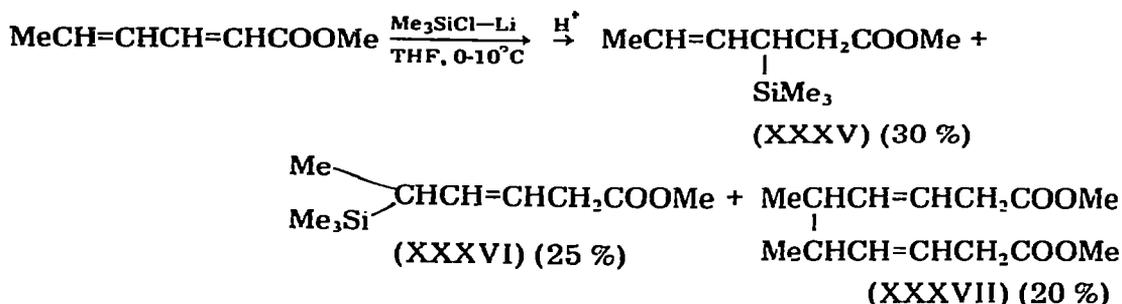


Remarquons que XXXIIIb et XXXIVb sont des produits nouveaux au contraire de XXXIIIa et XXXIVa déjà préparés au Laboratoire par action de $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$ sur le chlorure de crotonyle [12].

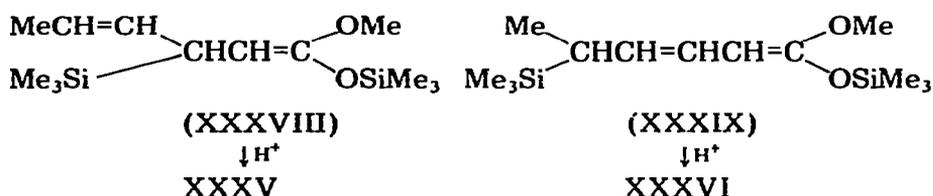
A côté de cette réaction, il semblerait que la disilylation en 1,4 observée avec les méthacrylates se produise en faible proportion. En effet, après hydrolyse, nous mettons en évidence, dans les deux cas, la présence d'une petite quantité de l'ester saturé silicié en β du carbonyle (homologue de XXIX). D'autre part nous pensons ne pas pouvoir exclure la possibilité de la formation de produits de duplication réductrice*.

(c) *Sorbate de méthyle*. Le sorbate a un comportement beaucoup plus proche de celui des méthacrylates que du crotonate. En effet, outre la disilylation en 1,4, nous observons, et ce pour la première fois, une disilylation en 1,6 aux bornes extrêmes du système insaturé formé par l'enchaînement $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, réaction qui conduit d'une part à un produit de disilylation en 1,6 et d'autre part à un produit de duplication réductrice au niveau du carbone en δ du carbonyle.

* Vraisemblablement présents dans les résidus lourds de la réaction.



Avant hydrolyse, nous avons réussi à mettre en évidence, à partir du mélange brut provenant de la réaction, les acétals vinyliques XXXVIII et XXXIX précurseurs respectivement des esters siliciés XXXV et XXXVI:

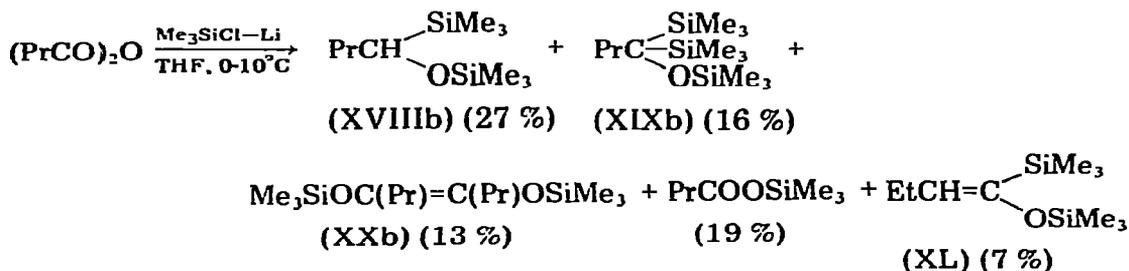


(Rdt. quantitatif)

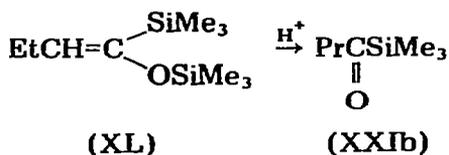
Ces composés sont à notre connaissance nouveaux. Par contre, le diester XXXVII a déjà été obtenu par Leraux et Wiemann [21].

(5) Anhydride d'acide

L'essai a été effectué avec l'anhydride d'un acide saturé: l'anhydride butyrique. Les résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec le butyrate de méthyle. En effet nous observons la formation des produits de C-silylation et du produit de O-silylation avec duplication selon:



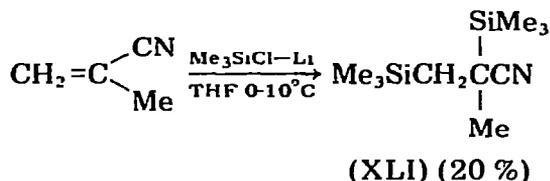
Remarquons que XL est l'énoxysilane de l'acylsilane XXIIb déjà obtenu à partir du butyrate de méthyle:



(6) Nitrile

Le système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$ avait permis de réaliser la polysilylation de nitriles aromatiques [22,23] et la disilylation de la double liaison carbone-carbone du cinnamonnitrile [24]. Par contre un essai effectué avec le crotononitrile [24] n'avait pas permis de mettre en évidence del produit de C-silylation.

C'est pourquoi nous avons tenté la silylation du méthacrylonitrile au moyen du système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Li}-\text{THF}$ à $0-10^\circ\text{C}$, et effectué la réaction suivante:



Discussion

Un mécanisme a été proposé pour expliquer les réactions de C-silylation et de duplication réductrice observées lors de l'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Li}-\text{THF}$ sur des cétones saturées ou non [25]. Nous pensons que ce mécanisme, qui fait intervenir la formation d'un anion-radical puis d'un radical O-silicié et enfin d'un anion O-silicié, est applicable à tous les exemples décrits ici.

Cependant l'obtention de certains produits appelle les commentaires suivants:

(a). La formation des énedioxysilanes XX a déjà été envisagée par Rühlmann [26]; celle de l'alcoxysilane III et de l'énoxysilane IV peut aussi s'interpréter selon un mécanisme connu [27].

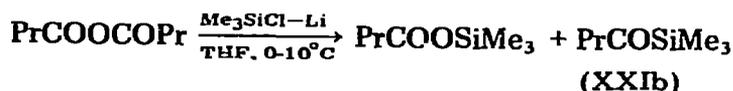
(b). Nous avons vu avec les cétones [25] que le destin de l'anion O-silicié est de fixer un groupe triméthylsilyle pour former une liaison Si-C. Nous avons vu également à ce propos que le produit obtenu dépend de la structure de cet anion intermédiaire, c'est à dire des possibilités offertes à la charge négative de se délocaliser afin d'assurer une meilleure stabilité de l'anion. C'est ainsi que nous obtenons des disilylations en 1,2 (I, XI, XVII), en 1,4 (VIII, X, XXIX, XXXVIII), en 1,6 (XXXIX) et même en 1,5 par ouverture du cycle cyclopropanique (XXI). Dans le cas des esters, quand la disilylation ne s'effectue pas en 1,2, la réaction conduit à un acétal vinylique qui donne, par hydrolyse, l'ester correspondant; quand elle est en 1,2, l'hydrolyse de l'acétal mixte formé donne naissance à un acylsilane.

(c). Il se peut également que, dans le milieu, cet "acétal" se décompose avec perte d'alcoxysilane et formation d'acylsilane [28], lequel subit alors la disilylation comme une cétone qui serait très réactive. Comme précédemment cette disilylation peut être en 1,2, en 1,4 ou en 1,5 suivant la molécule de départ. Ainsi donc nous pouvons expliquer la formation des dérivés trisiliciés suivants: XV, XIX, XXV (disilylation en 1,2 puis en 1,2) XXXIII (1,2 puis 1,4) et XXIV (1,2 puis 1,5).

(d). En ce qui concerne l'obtention de XVIII, nous pensons qu'il faut faire intervenir, dans un deuxième temps, la capture, à partir du milieu, de H^\cdot par le radical (ou de H^+ par l'anion) issu de l'acylsilane intermédiaire.

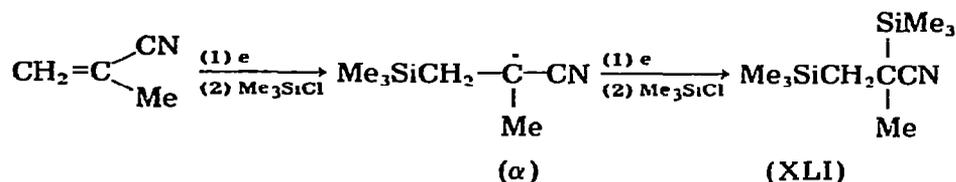
(e). Les résultats obtenus avec l'anhydride d'acide s'expliquent par la

réaction préliminaire suivante:



en tenant compte du fait que l'acylsilane est beaucoup plus réactif que l'ester de triméthylsilyle. L'énoxyasilane XL provient vraisemblablement de la forme énoïque de l'acylsilane XXIb.

(f). Enfin dans le cas du méthacrylonitrile, le mécanisme général proposé s'applique encore, à ceci près que c'est (α), le radical le plus stable, qui se forme. L'anion correspondant, le plus stable également, conduit à XLI:



Partie expérimentale

Toutes les réactions de silylation que nous venons d'exposer, relèvent d'un même processus opératoire. D'autre part l'identification des produits obtenus fait appel à toute une série de techniques physicochimiques.

C'est pourquoi nous décrivons tout d'abord la mise en oeuvre générale d'une réaction de silylation, puis les techniques d'identification que nous avons utilisées. Ensuite nous envisagerons chaque cas sous son aspect particulier.

(1). Considérations générales

(a). *Description d'un essai type de C-silylation.* Dans un ballon de Grignard de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant à air relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 300 ml de THF anhydre, 0.44 mole de lithium finement granulé et 0.5 mole de Me_3SiCl .

Le milieu réactionnel étant refroidi vers 0°C par un bain de glace, nous ajoutons, goutte à goutte et avec agitation, 0.2 mole de composé fonctionnel à silyler.

Lorsque la réaction peut aller jusqu'à une double disilylation (cas des esters, méthacrylates exceptés), nous n'ajoutons que 0.1 mole d'ester.

La réaction est généralement exothermique et la vitesse d'addition est réglée de façon à maintenir la température en dessous de 10°C .

Au fur et à mesure que la réaction progresse, le lithium disparaît et le milieu se trouble par la précipitation du chlorure de lithium.

L'addition terminée (1 h maximum), nous maintenons l'agitation environ 15 h supplémentaires tout en laissant le milieu réactionnel revenir à température ambiante.

Le chlorure de lithium et le lithium restant sont alors filtrés; le THF et l'excès de Me_3SiCl éliminés par distillation. Après une nouvelle filtration pour

éliminer le chlorure de lithium restant, nous séparons les produits de la réaction par distillation fractionnée.

Lorsque nous avons voulu voir l'influence de la température sur l'orientation de la réaction (butyrate et méthacrylate de méthyle), le ballon de Grignard était tenu dans un bain d'eau.

(b). *Hydrolyse*. La plupart des produits obtenus ont été hydrolysés. L'hydrolyse conduite en milieu homogène, à température ambiante a été réalisée de la façon suivante: le produit est mis en solution dans l'acétone (pour les dérivés issus des aldéhydes) ou dans EtOH ou MeOH, avec parfois un peu d'éther. On ajoute alors quelques gouttes de HCl concentré. La solution est constituée de telle manière que le milieu soit homogène. Dans la plupart des cas, l'hydrolyse est complète en peu de temps (10 min à 1 h); elle peut être suivie par chromatographie en phase gazeuse.

(c). *Procédés d'identification des produits*. La majorité des produits que nous décrivons, ont été identifiés par voie physicochimique: spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse et microanalyse.

IR: le produit est étalé en film entre deux plaques de NaCl; RMN: le produit est mis en solution dans CCl_4 , le TMS (ou le chloroforme à 7.27 ppm) sert de référence interne. Les déplacements chimiques indiqués en ppm se rapportent généralement au centre du signal. Spectrométrie de masse: elle est effectuée sous une tension de 70 MeV. Microanalyse: la plupart des produits isolés à l'état pur ont été soumis à une microanalyse; les résultats sont en accord satisfaisant avec les formules proposées. Chromatographie en phase gazeuse (CPV): la chromatographie analytique nous a permis de vérifier la pureté des produits obtenus; nous avons utilisé des colonnes de 2 m de long garnies de silicones SE 30 ou de carbowax 20 M à 10% déposé sur chromosorb P. Certains composés (XIXa, XXIa, XXIV, XXV et XLI) ont été séparés à l'état pur par chromatographie préparative en phase gazeuse (colonnes de même nature).

(2). *Description des produits obtenus*

Elle est rapportée dans le Tableau 3. Cependant, nous donnons ci-après des informations complémentaires et quelques précisions à propos de certains des produits obtenus.

(a). *Isobutyraldéhyde*. I: En RMN, les deux méthyles du groupe isopropyle sont inéquivalents parce que ce groupe est porté par un carbone asymétrique.

III: Identifié par comparaison avec un échantillon préparé par action de l'isobutanol sur l'hexaméthylidisilazane en présence de Me_3SiCl catalytique [29].

IV: Identifié par comparaison avec un échantillon préparé par action de Me_3SiCl sur l'isobutyraldéhyde en présence de triéthylamine [30].

VI: La masse cristallisée obtenue (spectre RMN conforme) n'a pas de point de fusion franc: F 80-172°C. Il s'agit [30] d'un mélange des formes *méso* (F 175°C) et racémiques (F 81-82°C).

(b). *Acétaldéhyde*. VII: Identifié par comparaison avec un échantillon préparé comme III, à partir du butanediol-2,3.

(c). *Acroléine*. L'acroléine a été utilisée après distillation sous pression réduite (pour éviter sa polymérisation). VIII: Les valeurs des constantes de couplage, et notamment celle entre les deux protons éthyléniques [$J(\text{AB})$] 12

TABLEAU 8

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS

Produits Numérol	Formule	Eb(°C/10rr) ou F(°C)	IR (cm ⁻¹)	RMN (δ en ppm/TMS) ^b
I	<p><i>Isobutyraldéhyde</i></p>	a	42/2.5	3.34 [d, H(1)], 2.2-1.6 [m, H(2)], 1.1 [d, H(3)], 1.0 [d, H(4)], 0.28 [s, H(5)], 0.16 [s, H(6)]
II		84/2.5		3.0-3.2 [m, H(1)], 2.3-1.4 [m, H(2)], 1.07 [d, H(3)], 0.99 [d, H(4)], 0.22 [s, H(5)]
III	Me ₂ CHCH ₂ OSiMe ₃	a		
IV	Me ₂ C=CHOSiMe ₃	a		
V		68/27		3.02 [d, H(1)], 2.2-1.6 [m, H(2)], 0.98 [d, H(3)], 0.08 [s, H(4)]
VI	Me ₂ CHCHOHCH ₂ OHCHMe ₂	a		
VII	<p><i>Acétaldéhyde</i></p>	a		
VIII	<p><i>Acroléine</i></p>	a	100/32	les protons H(1), H(2), et H(3) apparaissent sous la forme d'un spectre ABX ₂ : 6.05 [H(1)], 4.95 [H(2)], 1.30 [H(3)] avec J(1,2) 12Hz, J(2,3) 8Hz et J(1,3) 1.4Hz: 0.22 [s, H(4)], 0.08 [s, H(5)]
IX	Me(4) ₃ SiCH(3) ₂ CH(2) ₂ CH(1)O	a	2700 (CH ald) 1730 (C=O)	9.54 [t, H(1)], 2.50-2.04 [m, H(2)], 1-0.54 [m, H(3)], -0.04 [s, H(4)]
X	<p><i>Crotonaldéhyde</i></p>	a	1650 (C=C)	6.02 [d dédoublé, H(1)], 4.92 [d dédoublé, H(2)], 1.6-1 [m, H(3)], 1.1 [m, H(4)], 0.2 [s, H(5)], 0.0 [s, H(6)],

XI	$\begin{array}{c} \text{SiMe(6)}_3 \\ \\ \text{Me(4)CH(1)=CH(2)CH(3)-OSiMe(5)}_3 \end{array}$	a	81/34	1650 (C=C)	5.5 [massif, H(1,2)], 4.38 [massif, H(3)], 1.8 [m, H(4)], 0.18 [s, H(5)], 0.08 [s, H(6)]
XII	$\begin{array}{c} \text{Me(5)}_3\text{Si} \\ \\ \text{CH(3)CH(2)}_2\text{CH(1)O} \\ \\ \text{Me(4)} \end{array}$	a	58/38	2880 (CH ald.) 1730 (C=C)	9.60 [t, H(1)], 2.7-2.1 [m, H(2)], 1.5-0.9 [m, H(3)], 1 [d, H(4)], 0.05 [s, H(5)]
XIII	$\begin{array}{c} \text{SiMe(5)}_3 \\ \\ \text{Me(4)CH(1)=CH(2)CH(3)-OH} \end{array}$	a	74/30	965 (CH=CH)	5.5 [massif, H(1,2)], 3.8 [m, H(3)], 1.7 [m, H(4)], 0.0 [s, H(5)]
XIV	$\begin{array}{c} \text{Me(4)} \\ \\ \text{H(1)-CH(3)-OH} \\ \quad \\ \text{C=C} \\ \quad \\ \text{Me(5)}_3\text{Si} \quad \text{H(2)} \end{array}$	a	70/30	985 (CH=CH)	5.9 [massif, H(1,2)], 4.2 [m, H(3)], 1.22 [d, H(4)], 0.1 [s, H(5)]
XV	<i>Pinolate de méthyle</i> $\begin{array}{c} \text{Me(1)}_3\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{Me(2)}_2\text{Si} \quad \text{OSiMe(2)}_3 \end{array}$		210	1030 (COSiMe ₃)	1.1 [s, H(1)], 0.2 [s, H(2)]
XVIa	<i>Isobutyrate de méthyle</i> $\begin{array}{c} \text{SiMe(6)}_3 \\ \\ \text{Me(3)-C} \\ \quad \\ \text{CH(2)-C-OMe(1)} \\ \quad \\ \text{Me(4)} \quad \text{OSiMe(5)}_3 \end{array}$		80/30		3.4 [s, H(1)], [m, H(2)], 1.01 [s, H(3)], 0.98 [s, H(4)], 0.1 [s, H(5)], 0.0 [s, H(6)]
XVIIa	Cl I	a			
XIXa	$\begin{array}{c} \text{SiMe(4)}_3 \\ \\ \text{Me(2)-CH(1)-C-SiMe(4)}_3 \\ \quad \\ \text{Me(2)} \quad \text{OSiMe(3)}_3 \end{array}$	a		1050 (COSI)	2.15 [m, H(1)], 1 [d, H(2)], 0.12 [s, H(3)], 0.1 [s, H(4)]
XXa	[Me ₃ SiOC(CHMe ₂) ₂] ₂	a			
XXIa	$\begin{array}{c} \text{Me(2)} \\ \\ \text{CH(1)CSiMe(3)}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	a		1650 (C=O)	2.72 [m, H(1)], 1 [d, H(2)], 0.18 [s, H(3)]

(A suture)

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS

Produits Numéro	Formule	Eb (°C/10rr) ou F (°C)	IR (cm ⁻¹)	RMN (δ en ppm/TMS)
XVIIb	<i>Butyrate de méthyle</i> 			
XVIIb		84/30		3.4 [s, H(1)], 2.5-0.7 [m, H(2,3,4)], 0.1 [s, H(5)], 0.0 [s, H(6)]
XIXb		a	1050 (C=O)	2-0.7 [m, H(1,2,3)], 0.05 [s, H(4)], 0.0 [s, H(5)]
XXb		a		
XXIb		a		
XXII	<i>Cyclopropylcarboxylate de méthyle</i> 	a	1075 (C=C)	
XXIII		a	1755 (C=O)	3.53 [s, H(1)], 2.2 [m, H(2)], 1.9-1.4 [m, H(3)], 0.7-0.3 [m, H(4)], 0.0 [s, H(5)]
XXIV		a	1625 (C=C)	5.37 (J 8Hz) et 4.90 (J 7Hz) [t, H(1) <i>cis et trans</i>], 2.3-1.8 [m, H(2)], 0.7-0.3 [m, H(3)], 0.14 [s, H(4)], 0.07 [s, H(5)], 0.0 [s, H(6)]
XXV		a		1.2-0.6 [m, H(1)], 0.4-0.2 [m, H(2)], 0.05 [s, H(3)], 0.0 [s, H(4)]
XXVI		115-118/30	1655 (C=O)	2.55 [t, H(1)], 1.8-1.2 [m, H(2)], 0.6-0.3 [m, H(3)], 0.15 [s, H(4)], 0.0 [s, H(5)]

XXVII	<p><i>Carbonate de méthyle</i> $(\text{Me}(1)_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}(1)_3)_2$ <i>α-Bromo isobutyrate de méthyle</i></p> $\begin{array}{c} \text{Me}(2) \\ \\ \text{Me}(4)_3\text{SiCCOOMe}(1) \\ \\ \text{Me}(3) \end{array}$	a	78-80/1.5	1880 (C=C)	0.1 [s, H(1)]
XXVIII	<p><i>Méthacrylate de méthyle</i></p> $\begin{array}{c} \text{OMe} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	a	08-70/30	1720 (C=O)	3.22 [s, H(1)], 1.33 [s, H(2)], 1.27 [s, H(3)], 0.0 [s, H(4)]
XXIXa	<p><i>Méthacrylate de méthyle</i></p> $\begin{array}{c} \text{H}(4) \\ \\ \text{Me}(6)_3\text{Si}-\text{C}-\text{CH}(2)\text{Me}(3)\text{COOMe}(1) \\ \\ \text{H}(6) \end{array}$	a	78/26	1745 (C=O)	3.6 [s, H(1)], 2.8-2.1 [m, H(2)], 1.15 [d, H(3)], 0.0 [d, J 8Hz, H(4)], 0.72 [d, J 7Hz, H(5)], 0.0 [s, H(6)]
XXXIa	$\left[\begin{array}{c} \text{MeO} \\ \\ \text{C}=\text{CMeCH}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO} \end{array} \right]_2$	a		1700 (C=C)	
XXXIIa	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHMeCOOMe} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHMeCOOMe} \end{array}$	a	120-125/30	1740 (C=O)	
XXIXb	<p><i>Méthacrylate de n-butyle</i></p> $\begin{array}{c} \text{On-Bu} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	a		1680 (C=C)	
XXXb	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHMeCOO-n-Bu} \\ \\ \text{[n-Bu O} \\ \\ \text{C}=\text{CMeCH}_2-]_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO} \end{array}$	a		1690 (C=C)	
XXXIb	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHMeCOO-n-Bu} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHMeCOO-n-Bu} \end{array}$	a			

(A suite)

	<i>a</i>			
<i>Anhydride butyrique</i>				
XL	<i>a</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SiMe}_3 \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$		
		<i>Méthacrylonitrile</i>		
XLI	<i>a</i>	$\text{Me(4)}_3\text{Si}-\text{CH(2)}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{SiMe(3)}_3 \\ \text{CN} \\ \text{Me(1)} \end{array}$	100/2	2200 (C≡N) 1.26 [s, H(1)], 0.9-0.0 [m, H(2)], 0.22 et 0.15 [s, H(3,4)]

a Cf. partie expérimentale. *b* s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet.

Hz] sont en accord avec une structure *trans*. En effet les travaux de Laszlo et Schleyer [32] ont montré que des substituants électroattracteurs (c'est le cas ici) diminuent la constante de couplage $J(AB)$. Plus récemment Bourhis [33] a mesuré les constantes de couplage $J(AB)$ des composés de même structure et a trouvé: $J(AB)_{cis}$ 6 Hz et $J(AB)_{trans}$ 11.5-12 Hz.

IX: Ce produit a déjà été décrit [34].

(d). *Crotonaldéhyde*. Comme l'acroléine, le crotonaldéhyde a été distillé sous pression réduite pour éviter la polymérisation.

Le produit de disilylation en 1,4 (X) s'hydrolyse partiellement dans le milieu réactionnel pour donner l'aldéhyde correspondant XII; X, XI et XII ont été séparés par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante (colonne Cadiot).

X: En RMN, la chaîne carbonée donne un spectre de type $ABMX_3$ où la constante de couplage $J(AB)$ entre ces deux protons éthyléniques a une valeur (12 Hz) qui est en faveur d'une structure *trans* [32,33]. Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 216$ ($M = 216.47$) et pic parent pour $m/e = 143$ ($M = 73$).

XI: Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 216$ ($M = 216.47$) et pic parent pour $m/e = 143$ ($M = 73$).

XII: Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 144$ ($M = 144.29$).

XIII: En IR, l'absorption à 985 cm^{-1} correspond à $\delta(\text{CH}=\text{CH})$ d'une structure *trans* [35]. Ce produit a été obtenu par hydrolyse rapide de XII (4 h).

Par contre XIV a été obtenu par hydrolyse prolongée de XII (40 h). Il se peut également que des traces d'acide favorisent l'isomérisation de XIII en XIV lors de la distillation.

XIV: En IR, l'absorption à 985 cm^{-1} correspond à $\delta(\text{CH}=\text{CH})$ d'une structure *trans* [35]. De plus en RMN, la chaîne carbonée $\text{CH}=\text{CHCHMe}$ donne un spectre de type $ABMX_3$ où la constante de couplage $J(AB)$ entre les deux protons éthyléniques a une valeur (18 Hz) qui est également en faveur d'une structure *trans*.

(e). *Pivalate de méthyle*

(f). *Isobutyrate de méthyle*. XVIIIa: Identifié par comparaison avec I.

XIXa: Ce produit a été séparé par chromatographie préparative en phase gazeuse.

XXa: Identifié par comparaison avec un échantillon préparé selon Schröpler et Rühlmann [15].

XXIa: Séparé par chromatographie préparative.

(g). *Butyrate de méthyle*. XIXb: Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 290$ ($M = 290.36$).

XXb: Identifié par comparaison avec un échantillon préparé selon Schröpler et Rühlmann [15].

XXIb: Identifié par référence à un échantillon préparé par Bourgeois et coll. [14].

(h). *Cyclopropylcarboxylate de méthyle*. XXII: N'a pas pu être obtenu pur; il a été mis en évidence par IR [36]; de plus, par hydrolyse acide, il donne l'ester correspondant XXIII.

XXIII: Cet ester a déjà été préparé Weber et al. [37].

XXIV: Obtenu pur par chromatographie préparative.

XXV: Séparé pur par chromatographie préparative.

(i). *Carbonate de méthyle*. XXVII: Les données physicochimiques sont en accord avec celles de la littérature [17].

(j). *α -Bromoisobutyrate de méthyle*

(k); *Méthacrylate de méthyle*. XXIXa: N'a pas pu être isolé pur; il a été mis en évidence en IR [36].

XXXa: Ce produit a déjà été obtenu par Sommer et coll. [19].

XXXIa: Mis en évidence par IR [36]; par hydrolyse, il donne XXXIIa.

XXXIIa: Ce produit a déjà été obtenu: Eb. 108-112°C/12 torr [20].

(1). *Méthacrylate de n-butyle*. XX.Xb: Mis en évidence par IR [36]. Par hydrolyse, il donne XXXb.

XXXb: Identifié par comparaison avec un échantillon obtenu au Laboratoire par une autre voie [4].

XXXIb: Mis en évidence par IR [36]. Il donne XXXIIb par hydrolyse.

XXXIIb: Identifié par comparaison avec un échantillon obtenu au Laboratoire par une autre voie [4].

(m). *Crotonate de méthyle*. XXXIIIa: Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 288$ ($M = 288.65$) et notamment pic pour $m/e = 215$ ($M - 73$).

XXXIVa: Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 216$ ($M = 216.47$).

(n). *Sénecoate de méthyle*

(o). *Sorbate de méthyle*. XXXV: En IR, l'absorption à 965 cm^{-1} correspond à $\delta(\text{CH}=\text{CH})$ d'une structure *trans* [21].

XXXVI: Dans ce cas, cette absorption se situe à 970 cm^{-1} .

XXXVII: Spectrométrie de masse: pic moléculaire pour $m/e = 254$ ($M = 254.16$) et pic très intense pour $m/e = 127$ ($M/2$). Ce produit a déjà été obtenu par Leraux et Wiemann [21].

XXXVIII: Mis en évidence par RMN sur une fraction de distillation (Eb. 120-130°C/25 torr) du mélange brut de réaction: absence de massif vers 2.4 correspondant à un groupe méthylène en α d'un groupe ester, présence d'un massif vers 1.75 (Me en position vinylique), de 2 singulets à 0.2 (OSiMe_3) et 0.0 (SiMe_3) et d'un autre à 3.5 (MeO) au lieu de 3.65 environ dans le cas d'un ester. Ce composé s'hydrolyse très rapidement à l'humidité ambiante en donnant XXXV.

XXXIX: Obtenu pratiquement pur à partir de la même fraction (Eb. 120-130°C/25 torr) après avoir laissé XXXVIII s'hydrolyser spontanément et avoir chassé par distillation XXXV formé. En IR l'absorption à 965 cm^{-1} correspond à $\gamma(\text{CH}=\text{CH})$ d'une structure *trans* [21]. D'autre part en RMN, la valeur élevée (15 Hz) de la constante de couplage entre les deux protons portés par la même double liaison éthylénique, est en faveur de la structure *trans* de celle-ci. Par hydrolyse en milieu homogène acétone/eau en présence d'une trace de HCl, il donne quantitativement l'ester correspondant XXXVI.

(p). *Anhydride butyrique*. Les différents produits obtenus, à l'exception de XL, ont été identifiés par comparaison avec des échantillons préparés par ailleurs.

XL: Outre la comparaison avec un échantillon obtenu par une autre voie [15], l'hydrolyse, qui donne quantitativement l'acylsilane correspondant XXIIb, déjà décrit, a confirmé l'identification de ce composé.

(q). *Méthacrylonitrile*. XLI: Séparé pur par chromatographie préparative.

Conclusions

Au cours de ce travail nous avons réalisé la synthèse de nombreux composés siliciés fonctionnels, nouveaux pour la plupart: "alcools" α -C-mono et disiliciés, aldéhydes β -C siliciés, "acétals" mixtes et vinyliques siliciés, acylsilanes et esters α, β, γ , ou δ -C siliciés.

La méthode est de mise en oeuvre simple et rapide et les produits de départ sont facilement accessibles.

De plus nous avons montré que l'élévation de température est préjudiciable à la C-silylation, puisqu'elle favorise la formation de dérivés de duplication réductrice.

Quoiqu'il en soit, le système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Li}-\text{THF}$, utilisé à $0-10^\circ\text{C}$, se révèle être un excellent agent de synthèse en Chimie organosilicique, supérieur au système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$, puisqu'il est utilisable même en série saturée.

Bibliographie

- 1 R. Calas, 3rd Intern. Symp. Organosilicon Chem., Madison, Wisconsin, U.S.A., Août 1972.
- 2 J.P. Picard, P. Bourgeois, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C 49.
- 3 J. Dunogués, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 55.
- 4 J.P. Picard, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 167.
- 5 J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C 9.
- 6 R. Calas, J. Dunogués, A. Ekouya, G. Mèrault et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C4; J. Dunogués, A. Ekouya, R. Calas et N. Duffaut, *ibid.*, 87 (1975) 151.
- 7 J. Dunogués, A. Ekouya, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) C 36.
- 8 J. Dunogués, A. Ekouya, R. Calas, J.P. Picard et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) C 39.
- 9 M. Bolourtchian, Thèse d'Etat, Bordeaux, 1972, 30.
- 10 J. Dunogués, M. Bolourtchian, R. Calas, N. Duffaut et J.P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 157.
- 11 R. Kuhn et C. Grundmann, *Chem. Ber.*, 69 (1936) 227.
- 12 W.C. Yound, K. Nozaki et R. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2564.
- 13 K. Rühlmann, *Synthesis*, 5 (1971) 236.
- 14 G.E. Niznik, W.H. Morrison et H.M. Walborsky, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 600.
- 15 P. Bourgeois, J. Dunogués et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) C25.
- 16 U. Schräpler et K. Rühlmann, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2780.
- 17 R. West, P.A. Carney et I.C. Muneo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3788; K. Shina et H. Gilman, *ibid.*, 88 (1966) 5367; F.W.G. Fearon et H. Gilman, *Chem. Commun.*, (1967) 86; H.L. Hsieh et J.A. Favre, *U.S. Pat.*, 3303225 (1967); T. Brennan et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 185; F. Jaffe, *ibid.*, 23 (1970) 53.
- 18 A. Ekouya, Thèse de Spécialité (Chimie organique), Bordeaux, 1974, p. 21.
- 19 L.H. Sommer, F.P. MacKay, O.W. Steward et P.G. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2764.
- 20 I.L. Knunyants et N.S. Vyazankin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 113 (1957) 112.
- 21 Y. Leraux et J. Wiemann, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 2073.
- 22 C. Biran, R. Calas, J. Dunogués et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557.
- 23 C. Biran, J. Dédier, J. Dunogués, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 163.
- 24 M. Bolourtchian, R. Calas, J. Dunogués et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 303.
- 25 J. Dunogués, A. Ekouya, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 151; A. Ekouya, Thèse de Spécialité (Chimie Organique), Bordeaux, 1974, p. 33.
- 26 K. Rühlmann, *Synthesis*, 5 (1971) 245.
- 27 K. Rühlmann, A. Sitzki et C. Michael, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 285.
- 28 J.P. Picard, R. Calas, J. Dunogués et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 29 S.H. Langer, S. Connell et I. Wender, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 50.
- 30 R. Bourhis, Thèse d'Etat, Bordeaux (1973) 24.
- 31 L.P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5950.
- 32 P. Lazlo et P. von Rague Schleyer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 87.
- 33 R. Bourhis, Thèse d'Etat, Bordeaux, 1973, p. 111.
- 34 C.A. Burkhard et D.J. Hurd, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1107.
- 35 M. Avram et G.H. Matteescu, *Spectroscopie Infrarouge*, Dunod éd. Paris, 1970, p. 266.
- 36 C. Ainsworth, F. Chen et Y.N. Kuo, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 59.
- 37 W.P. Weber, R.A. Felix et A.K. Willard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1420.