

SYNTHÈSE ET COMPORTEMENT D' α SILYL CÉTONES CYCLIQUES

R. J. P. CORRIU ET J. P. MASSE

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 82, Faculté des Sciences, 34, Montpellier (France)

(Reçu le 4 décembre 1969)

SUMMARY

Several cyclic α -silyl ketones have been synthesized from 2,2-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-silanaphthalene and some homologous compounds. Their infrared and ultraviolet spectral properties have been determined. Their chemical behaviour has been examined, especially the coupling with Grignard reagents. These reagents react without decomposition of the ketone and give addition or reduction products.

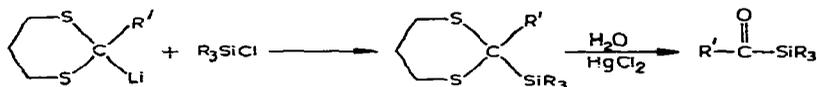
RÉSUMÉ

Nous avons synthétisé une série d' α -silylcétones cycliques à partir du 2,2-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-naphtalène et de composés homologues. Leurs propriétés spectrales IR et UV ont été déterminées, ainsi que leur comportement chimique, en particulier vis à vis des réactifs de Grignard. Ces réactifs peuvent conduire soit à l'addition soit à la réduction du carbonyle sans décomposition de la cétone.

Dans un précédent travail, nous avons décrit la synthèse et le dédoublement de bicyclosilanes de structure (I)¹⁻⁴. Nous nous sommes ensuite intéressés à la préparation d' α -silyl cétones de type (III), dérivées de ces silanes tétra substitués de manière à en étudier les propriétés autant spectroscopiques que chimiques.

En effet, toutes les α -silyl cétones connues possèdent des propriétés différentes de leurs homologues carbonées. Au point de vue spectroscopique, elles se caractérisent par un abaissement notable de la fréquence d'absorption infra-rouge du carbonyle. En ultra-violet, la longueur d'onde du maximum d'absorption de la transition $n \rightarrow \pi^*$ est déplacé au delà de 380 nm^{5,6}. Ces cétones sont de plus, facilement décomposées en milieu basique^{7,8} et réagissent anormalement avec les composés organométalliques⁵.

La synthèse d' α -silyl cétones aliphatiques et monocycliques est principalement due à Brook et collaborateurs^{5,9} qui les ont obtenues pour la première fois par hydrolyse des composés du type Ar-CBr₂-SiR₃. Récemment, ce même auteur¹⁰ et, en même temps, un autre groupe de chercheurs¹¹ ont décrit une nouvelle synthèse des α -silyl cétones, obtenues cette fois-ci par hydrolyse de dithianes α -siliciés. Ces derniers sont facilement accessibles par action du dérivé lithié des 1,3-dithianes sur des chlorosilanes.



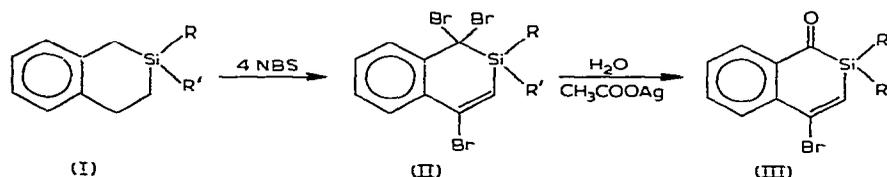
En utilisant la première méthode de Brook⁵, nous avons pu obtenir plusieurs α -silyl cétones bicycliques dont nous allons décrire la synthèse et les différentes propriétés.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

(A). Synthèse des α -silyl cétones

Les cyclosilanes ayant servi à la synthèse des α -silyl cétones sont les suivants :

Le 2,2-diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène (Ia) le 2-méthyl-2-(1-naphtyl)-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène (Ib) et ses homologues supérieurs (Ic), (Id), (Ie), (If). Ils ont été obtenus par action du bromure de phénylmagnésium sur le 2,2-diméthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène dans le cas de (Ia). Pour les autres cyclosilanes, l'action du bromure d'1-naphtylmagnésium a été suivie de celle du lithien correspondant au groupement à introduire^{1,4}.



- a: R = R' = Ph d: R = 1-Np, R' = Pr
 b: R = 1-Np, R' = Me e: R = 1-Np, R' = iso-Bu
 c: R = 1-Np, R' = Et f: R = 1-Np, R' = Ph

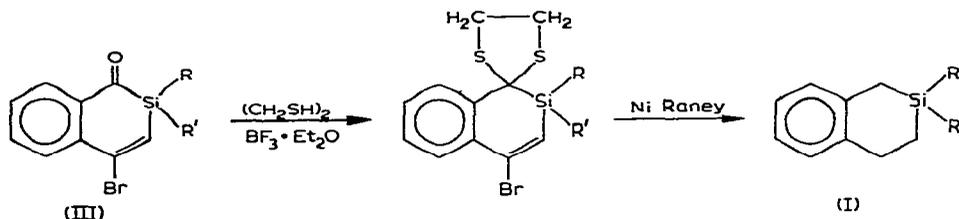
Nous avons traité ces silanes par quatre équivalents de *N*-bromosuccinimide (NBS). Le dérivé tétrabromé qui se forme perd spontanément une molécule d'acide bromhydrique pour donner le composé tribromé correspondant (II).

Les produits tribromés, cristallisés ou non ont été hydrolysés selon Brook⁵, en solvant acétone/benzène/eau et en présence d'acétate d'argent.

Les cétones obtenues se présentent toutes sous forme de cristaux oranges. Elles donnent des hydrazones avec la (2,4-dinitrophényl)hydrazine.

Le proton vinylique n'apparaissant pas sur les spectres de résonance magnétique nucléaire, nous avons prouvé chimiquement la structure de ces produits. Cela a été effectué en passant aux dithianes par action de l'éthanedithiol en présence d'éthérate de trifluorure de bore¹². On traite les dithianes ainsi obtenus par un grand excès de nickel de Raney, dans le benzène et pendant 48 heures à reflux. On récupère alors les organosilanes de départ.

Ces cétones sont très facilement décomposées soit par chauffage, soit par action de milieux basiques (OH^- , tétraméthyléthylènediamine (TMEDA)). Cependant, devant la complexité des mélanges, nous n'avons pas essayé d'isoler les produits formés.



a : R = R' = Ph
 f : R = 1-Np, R' = Ph

(B). Propriétés spectrales des cétones

En infrarouge, elles présentent toutes, deux bandes intenses caractéristiques du groupement carbonyle en α d'un atome de silicium aux environs de 1620 et 1580 cm^{-1} . La position de ces bandes ne semble pas être influencée par la nature des groupes fixés sur l'atome de silicium.

En ultraviolet, ces cétones, comme les α -silylcétones aliphatiques conjuguées, absorbent au delà de 400 nm et d'une manière générale, à des longueurs d'onde plus élevées que celles jusqu'alors décrites⁶.

Les caractéristiques d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont consignées dans le tableau I.

L'étude de la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle substitué par un hétéroatome de la colonne IV A, a fait l'objet de divers travaux. Une explication a été donnée par plusieurs auteurs¹³⁻¹⁶. Elle tient compte de l'effet inductif +I de l'hétéroatome et de l'interaction des électrons du carbonyle avec les orbitales d vacantes de l'atome adjacent.

(C). Action d'agents réducteurs sur la cétone (IIIa)

Nous avons pu réduire le groupement carbonyle par la méthode de Clemmensen ; les α -silyl cétones, très fragiles en milieu basique, sont par contre stables en milieu acide. Il est donc possible de les traiter par une telle méthode.



Si la réduction est effectuée par le zinc dans l'éthanol ou par l'aluminohydrure de lithium, on obtient l'alcool correspondant (V). Ce dernier s'oxyde facilement à l'air et redonne la cétone. Il peut également être isomérisé en silyl éther selon Brook¹⁷. Cette isomérisation a lieu par dissolution et chauffage du carbinol dans la pyridine ou bien par action du sodium dans l'éther anhydre. Cette transformation s'accompagne d'une extension de cycle.

L' α -silyl carbinol de départ ou le silyl éther se décomposent rapidement si le milieu est trop basique.



On peut appliquer à (VI) quelques réactions des liaisons Si-O; en particulier, nous avons ouvert très facilement le cycle par action du bromure de phénylmagnésium, et le produit obtenu a été hydrogéné en le traitant par un excès de nickel de Raney.

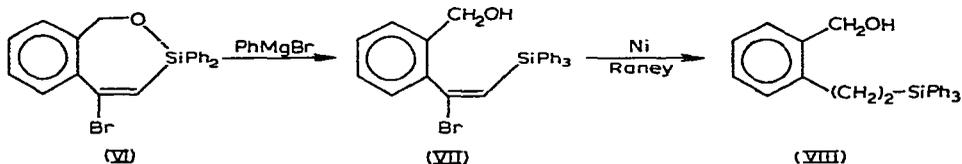


TABLEAU I

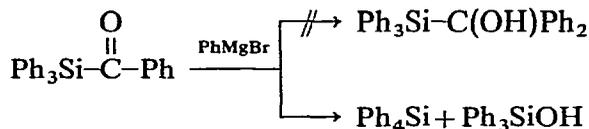
SPECTRES ULTRAVIOLETS ET VISIBLES DES COMPOSÉS (III)

Le cyclohexane a été employé comme solvant.

R	R'	UV		Visible	
		λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
Ph	Ph	254	54400	496	207
		247	49500	467.5	319
		218	35000	444	222
1-Np	Me	286	9800	497	161
		252.5	35700	466	294
		245	35400	440	217
		227	57500		
1-Np	Et	285	11700	498	180
		252.5	40000	466	317
		245.5	39300	441	234
		226.5	65500		
1-Np	n-Pr	285	11800	497	190
		253	41200	466	328
		246	39700	440	236
		226.5	55700		
1-Np	Ph	297.5	12300	497	224
		286	15200	468	351
		276	13700	444	250
		256	41200		
		253 } 247 }	44900		
		223.5	77400		
1-Np	iso-Bu	285	11800	497	220
		253.5	44600	466	361
		246	41500	441	274
		227	65300		

(D). Action des organomagnésiens sur la cétone (IIIa)

Au cours de ses travaux sur les α-silyl cétones, Brook⁵ avait remarqué que des organométalliques réagissaient anormalement sur le carbonyle en ne donnant pas l'alcool attendu. Par exemple, le bromure de phénylmagnésium détruisait le squelette de la cétone.



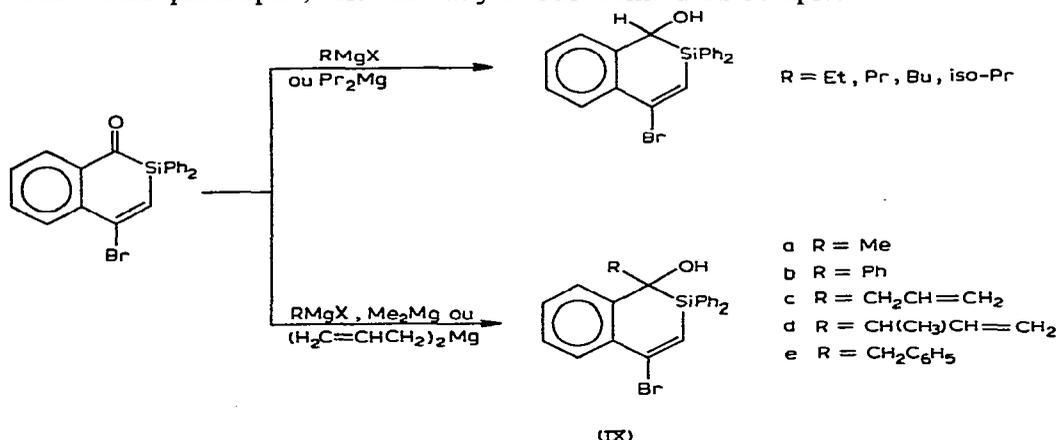
Par contre l'iodure de méthylmagnésium s'additionnait normalement.

Nous avons voulu voir comment se comporterait la cétone (IIIa) vis à vis de quelques organomagnésiens.

Les réactifs de Grignard aliphatiques saturés tels que les bromures d'éthylmagnésium, de n-propylmagnésium, de n-butylmagnésium et d'isopropylmagnésium réduisent la cétone (IIIa) à la température ambiante, en donnant l'alcool (V). Par contre, certains autres organomagnésiens : l'iodure de méthylmagnésium, le bromure de phénylmagnésium, le bromure d'allylmagnésium, le bromure de crotylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium s'additionnent sur le groupement carbonyle avec des rendements variables.

Toutes les réactions des organomagnésiens sont très rapides quel que soit le produit obtenu.

En RMN, on observe que le méthylène (lorsque R₂ est benzyle ou allyle) est constitué de deux protons non équivalents, le méthylène du benzyle apparaît sous forme d'un quadruplet, celui de l'allyle sous forme d'un octuplet.



On observe d'autre part, que le produit issu de la réaction du bromure de 2-buténylmagnésium sur la cétone, correspond surtout (>90%) à la structure transposée identifiable par son spectre infrarouge (bandes à 910 et 990 cm⁻¹ dues au vinyle) et son spectre de résonance magnétique nucléaire (3 protons oléfiniques et le méthyle sous forme d'un doublet à δ 0.9).

Cette cétone se comporte donc comme une cétone peu encombrée vis à vis du bromure de 2-buténylmagnésium. Il est en effet connu que cet organométallique

réagit sur les cétones peu encombrées avec transposition totale alors qu'il conduit à la structure linéaire si la cétone devient très encombrée¹⁸.

De plus, lorsqu'on traite la cétone par le diméthylmagnésium, le di-*n*-propylmagnésium ou encore le diallylmagnésium et dans les mêmes conditions que les "réactifs de Grignard", on obtient les mêmes résultats. Enfin, l'action du bromure de vinylmagnésium conduit à la décomposition presque totale de la cétone.

Malgré la labilité des α -silyl cétones et des α -silyl carbinols, il est donc possible de conserver le squelette lorsqu'on traite une cétone de ce type par un organomagnésien, contrairement à ce qu'avait observé Brook⁵ avec le triphénylbenzoylsilane. Cependant, il est nécessaire d'employer une solution assez diluée d'organométallique et d'arrêter la réaction dès que la quantité suffisante de réactif de Grignard est ajoutée. On a, par exemple, remarqué que le rendement de la réaction tombait de 80 à 30% lorsqu'on passait d'une solution 0.3 *N* de bromure d'allylmagnésium à une solution normale.

Le comportement des organomagnésiens saturés peut sembler curieux. En effet, cette cétone paraît peu encombrée puisque, d'une part les réactions des organomagnésiens sont instantanées et que d'autre part, le bromure de 2-buténylmagnésium conduit principalement à la structure transposée.

Il devient donc difficile d'expliquer la réduction très facile par les organomagnésiens saturés non encombrés. Ce genre de magnésien réduit en général les cétones très encombrées et s'additionne sur les carbonyles substitués par des groupements peu volumineux. Nous pensons que cette anomalie peut être expliquée par la présence de l'atome de silicium en α du carbonyle. Le silicium intervient en effet sur la répartition électronique du carbonyle, comme cela a été montré à propos de l'étude spectrale des α -silyl cétones¹⁶. L'effet $+I$ de SiR_3 et l'interaction des orbitales *d* du silicium avec les électrons du carbonyle sont responsables de cette situation. La charge portée par le carbone du carbonyle et la structure électronique de ce dernier sont donc fortement perturbées par ces deux facteurs. Il en résulte certainement une différence d'affinité pour cet atome; celle-ci se traduit par sa préférence à arracher un proton sur le carbone en α de l'organométallique, plutôt qu'à réagir sur le carbone porteur du métal.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil JEOL C.60 H. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Sauf indication contraire, le deutériochloroforme a été utilisé comme solvant. Les spectres infrarouge obtenus au moyen de l'appareil Beckman IR 8, en solution dans le chloroforme. Les spectres ultraviolet ont été obtenus en solution dans le cyclohexane au moyen du spectrophotomètre Cary 15. Nous avons vérifié la pureté des produits préparés, par chromatographie sur couche mince, support: Gel de Silice G (selon Stahl).

Les points de fusion ont été mesurés ou bien en tubes capillaires à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli, ou bien au banc chauffant Kofler.

(I). Préparation des cyclosilanes tétrasubstitués

(a). 2,2-Diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphthalène (Ia). Il est obtenu par

action du bromure de phénylmagnésium (0.5 mole) sur 0.22 mole de 2,2-diméthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène à reflux pendant plusieurs heures dans 500 cm³ d'éther anhydride. Après hydrolyse acide (HCl 5%), extraction à l'éther et séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé. Le résidu cristallise dans l'hexane. Après recristallisation dans le même solvant, on obtient 0.18 mole de composé diphenylé; F. 72–73° (Litt.¹ F. 72–73°). IR: Si–Ph 1425, 1105 et 695 cm⁻¹ (intenses).

(b). 2-(1-Naphtyl)-2-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène. Par action de quantités équimoléculaires de bromure d'1-naphtylmagnésium et du composé diméthoxylé précédent, on obtient après 12 h de reflux dans l'éther et traitement comme décrit pour (Ia), 85% du produit attendu; F. 88° (litt.² F. 88°). IR: Si–1-Np 1580, 1500 et 1205 cm⁻¹.

(c). 2-(1-Naphtyl)-2-alkyl- ou -aryl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène. (Ib-f). Ils ont tous été obtenus par action du lithien correspondant sur le composé méthoxylé précédent (b), à la température ambiante, au sein d'éther anhydre et avec des rendements supérieurs à 80%.

R' = méthyle (Ib). F. 73–74°. IR: Si–Me 1250 cm⁻¹ (intense). RMN (dans CCl₄): δ (SiMe) 0.33 (singulet). (Trouvé: C, 83.01; H, 7.02; Si, 9.93. C₂₀H₂₀Si calc.: C, 83.26; H, 6.94; Si, 9.72%.)

R' = éthyle (Ic). F. 77°. IR: Si–Et 1210 et 1000 cm⁻¹. RMN (dans CCl₄): δ (SiEt) 0.84 (singulet élargi). (Trouvé: C, 83.24; H, 7.41; Si, 9.64. C₂₁H₂₂Si calc.: C, 83.44; H, 7.28; Si, 9.26%.)

R' = n-propyle (Id). F. 49–50°. IR: Si–Pr 1210 et 1000 cm⁻¹. RMN (dans CCl₄): δ (SiPr) massif centré à 1. (Trouvé: C, 83.21; H, 7.68; Si, 9.07. C₂₂H₂₄Si calc.: C, 83.54; H, 7.59; Si, 8.86%.)

R' = isobutyle (Ie). F. 73–74°. IR: Si–iso-Bu 1450, 1380, 1360, 1210 cm⁻¹. RMN (dans CCl₄): δ (Si-iso-Bu) massif centré à 1 (9 H). (Trouvé: C, 83.63; H, 8.0; Si, 8.45. C₂₃H₂₆Si calc.: C, 83.63; H, 7.87; Si, 8.48.)

R' = phényle (If). F. 114–115°. IR: Si–Ph 1425, 1105 et 695 cm⁻¹. (Trouvé: C, 85.5; H, 6.4; Si, 8.1. C₂₅H₂₂Si calc.: C, 85.7; H, 6.3; Si, 8.0%.)

II. Préparation des α -silyl cétones

(a). Préparation de la cétone (IIIa). A 12 g (0.04 mole) de composé diphenylé (Ia) dans 200 cm³ de tétrachlorure de carbone, on ajoute 28.5 g (0.16 mole) de N-bromosuccinimide (NBS) et environ 10 mg de peroxyde de benzoyle. Après quatre heures d'agitation au reflux du solvant, il ne reste plus de NBS et le succinimide surnage. La solution est refroidie et filtrée (il se dégage de l'acide bromhydrique). Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu dissous dans le mélange acétate d'éthyle/éther de pétrole (2/1). Après refroidissement plusieurs jours aux environs de 0°, on isole 16.1 g de cristaux; Rdt. 75%; F. 120–122°. Après recristallisation dans le même solvant, on récupère 14.7 g de composé bromé (IIa); F. 121–122°. IR: Si–Ph 1425, 1105, 695 cm⁻¹. RMN: pas de protons en dehors du massif des protons aromatiques. (Trouvé: C, 46.94; H, 2.85; Br, 44.60; Si, 5.52. C₂₁H₁₅Br₃Si calc.: C, 47.10; H, 2.80; Br, 44.80; Si, 5.25%.)

Ce produit bromé (9.5 g, 0.0221 mole) est dissous dans 120 cm³ d'acétone, 40 cm³ de benzène et 30 cm³ d'eau. On y ajoute 7.82 g (0.046 mole) d'acétate d'argent et le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Après filtration des sels d'argent et évaporation des solvants sous pression réduite, le résidu est repris

par de l'éther et lavé à l'eau. La phase étherée, séchée, est elle-même concentrée sous pression réduite. Il se forme des cristaux orangés. Après recristallisation dans le solvant benzène/éther de pétrole, on récupère 5.6 g de cétone; Rdt. 90%; F. 100°. IR: $\nu(\text{CO})$ 1620 et 1580 cm^{-1} (intenses). Trouvé: C, 64.61; H, 3.93; Br, 20.40. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrOSi}$ calc.: C, 64.40; H, 3.83; Br, 20.40%.)

(Dinitrophényl)hydrazone. F. 222–223°. (Trouvé: C, 56.67; H, 3.61; Br, 14.01; N, 9.81; Si, 5.15. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 56.70; H, 3.32; Br, 14.01; N, 9.80; Si, 4.90%.)

(b). *Préparation de la cétone (IIIb)*. A 6.5 g (22.5 mmoles) de 2-(1-naphtyl)-2-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène (Ib), dissous dans 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone, on ajoute 16.1 g (90 mmoles) de NBS et environ 5 mg de peroxyde de benzoyle. On laisse à reflux 4 h. Ensuite même traitement que pour la cétone (IIIa), mais le résidu pâteux obtenu ne permet pas d'isoler de cristaux. Il est donc dissous dans 100 cm^3 d'acétone, 40 cm^3 de benzène et 20 cm^3 d'eau et agité avec un léger excès d'acétate d'argent pendant 8 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est traité comme pour (IIIa). La chromatographie sur couche mince du résidu, montre la présence d' α -silyl cétone. On chromatographie donc le mélange complexe issu de la réaction sur colonne de gel de silice, éluant benzène/éther de pétrole (20/80), puis benzène seul. On obtient 150 cm^3 d'une solution benzénique orangée de cétone, qui, après concentration à 10 cm^3 laisse cristalliser 0.7 g d'un produit correspondant à la cétone attendue; F. 150–151°. IR: $\nu(\text{CO})$ 1620, 1580 cm^{-1} (intenses). RMN: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.8 (singulet). (Trouvé: C, 62.2; H, 4.07; Si, 7.01. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrOSi}$ calc.: C, 63.3; H, 3.82; Si, 7.38%.)

(Dinitrophényl)hydrazone. F. 232°. (Trouvé: C, 56.0; H, 5.11; N, 9.76; Si, 5.30. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 55.81; H, 5.01; N, 10.02; Si, 5.01%.)

(c). *Préparation de la cétone (IIIc)*. 2-(1-Naphtyl)-2-éthyl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène (Ic) (9.06 g, 0.03 mole) 21.36 g (0.12 mole) de NBS et 5 mg de peroxyde de benzoyle dans 150 cm^3 de tétrachlorure de carbone sont laissés à reflux 3 h. Après évaporation du solvant, le résidu dissous dans acétate d'éthyle/éther de pétrole (2/1) permet d'obtenir 4.2 g de cristaux. Par recristallisation dans le même solvant, on récupère 3.8 g de composé bromé; F > 140° avec décomposition. (Trouvé: C, 46.80; Br, 44.56; Si, 5.21. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{Si}$: C, 46.92; Br, 44.70; Si 5.21%.)

Par hydrolyse de 1.25 g de bromure comme il est décrit pour la cétone (IIIa), on obtient 650 mg de cétone sous forme de cristaux orangés; F. 97–99°. Recristallisation dans benzène/éthanol: F. 122–123°. IR: $\nu(\text{CO})$, 1620, 1580 cm^{-1} (intenses). RMN: $\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ massif centré à 1.20. (Trouvé: C, 63.80; H, 4.36. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrOSi}$ calc.: C, 64.12; H, 4.30%.)

(Dinitrophényl)hydrazone. F. > 150° (se décompose). (Trouvé: C, 58.62; H, 3.94; N, 9.70. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 59.40; H, 3.90; N, 9.01%.)

(d). *Préparation de la cétone (IIIId)*. La bromation est effectuée dans les mêmes conditions que pour les cas déjà décrits, à partir de 9.48 g (0.03 mole) de 2-(1-naphtyl)-2-n-propyl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène (Id) et 21.40 g (0.12 mole) de NBS dans 150 cm^3 de CCl_4 . Le produit de cette bromation ne permet pas d'isoler le dérivé bromé sous forme cristallisée. Il est donc hydrolysé de manière identique au cas (b). Le mélange complexe de produits issu de cet hydrolyse est chromatographié sur gel de silice. La portion d'éluant contenant la cétone est évaporée et celle-ci cristallise en solvant benzène/éthanol. Après recristallisation dans le même solvant, on obtient 1.8 g de

cristaux oranges; F. 124–125°. IR: $\nu(\text{CO})$, 1620, 1580 cm^{-1} (intenses). RMN: 2 massifs centrés à δ 1.02 et 1.45 (7 H). (Trouvé: C, 65.28; H, 4.81; Si, 6.75. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$ calc.: C, 64.86; H, 4.70; Si, 6.99%.)

(Dinitrophényl)hydrazone. F. > 140° (se décompose). (Trouvé: C, 58.20; H, 4.0; N, 8.80; Si, 5.20. $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 57.24; H, 3.95; N, 9.50; Si, 4.80%.)

(e). *Préparation de la cétone (IIIe)*. A partir de 10 g (0.033 mole) de 2-(1-naphtyl)-2-isobutyl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène (Ie) et 24.3 g (0.136 mole) de NBS et en opérant comme pour la cétone précédente, on obtient après chromatographie sur gel de silice et cristallisation dans le mélange benzène/éther de pétrole 0.75 g de cristaux orangés; F. 115–116°. IR: $\nu(\text{CO})$, 1620, 1580 cm^{-1} . RMN: massif centré à δ 1 (9 H). (Trouvé: H, 4.92; Si, 5.84. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrOSi}$ calc.: H, 4.95; Si, 6.64%.)

(Dinitrophényl)hydrazone. F. 163–165°. (Trouvé: H, 3.80; N, 8.33; Si, 4.73. $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}$ calc.: H, 4.10; N, 9.32; Si, 4.66%.)

(f). *Préparation de la cétone (III f)*. Le dérivé bromé est obtenu à partir de 11 g de 2-(1-naphtyl)-2-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène, 23 g de NBS dans 180 cm^3 de tétrachlorure de carbone, en présence de peroxyde de benzoyle et à reflux pendant 5 h. On isole 6 g de cristaux qui, recristallisés dans le mélange acétate d'éthyle/éther de pétrole (3/2) présentent les caractéristiques suivantes: F. > 170° (avec décomposition). RMN: pas de protons en dehors du massif des protons aromatiques. (Trouvé: C, 51.35; H, 3.0; Br, 40.80; Si, 4.20. $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{Si}$ calc.: C, 51.30; H, 2.90; Br, 41.0; Si, 4.78%.)

Neuf g de ces cristaux sont hydrolysés dans les conditions habituelles et permettent d'obtenir 3 g de cétone; F. 136–138°. Après recristallisation dans benzène/éther de pétrole, ces cristaux présentent les caractéristiques suivantes: F. 137–139°. IR: $\nu(\text{CO})$ 1620 et 1585 cm^{-1} (intenses). (Trouvé: C, 68.17; H, 3.90; Br, 18.01; Si, 6.43. $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrOSi}$ calc.: C, 67.80; H, 3.86; Br, 18.14; Si, 6.35%.)

(Dinitrophényl)hydrazone. F. 129–131°. (Trouvé: C, 60.4; Br, 13.5; N, 8.23; Si, 5.0. $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 60.0; Br, 12.9; N, 9.0; Si, 4.5%.)

(III). Réactions effectuées sur la cétone (IIIa)

(a). *Réduction de la cétone (IIIa) par LiAlH_4* . A 2 g de cétone dans 30 cm^3 d'éther, on ajoute juste la quantité d'aluminohydrure de lithium nécessaire pour que la coloration orange de la cétone disparaisse. On hydrolyse en milieu acide, extrait à l'éther et sèche la phase étherée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le résidu est dissous dans le mélange benzène/éther de pétrole et mis au réfrigérateur. On isole 1.8 g de cristaux; Rdt. 90%; F. 88–90°. Après recristallisation dans le même solvant; F. 90–91°. IR: $\nu(\text{O-H})$ 3580, 3420 cm^{-1} ; $\nu(\text{Si-Ph})$ 1425, 1105, 695 m^{-1} . RMN: $\delta(\text{OH})$ 1.66, $\delta(\text{CH})$ 5.2. (Trouvé: C, 64.63; H, 4.29; Si, 7.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrOSi}$ calc.: C, 64.30; H, 4.30; Si, 7.12%.) Ces cristaux jaunissent à l'air et se transforment en cétone, ils s'oxydent également très vite dans les éthers.

(b). *Réduction de la même cétone par le zinc dans l'éthanol*. On dissout 1.5 g de cétone (IIIa) dans 25 cm^3 d'éthanol et 25 cm^3 de benzène et on porte à reflux en présence de 5 g de zinc amalgamé. Après 6 h, la coloration jaune de la cétone est disparue. On laisse refroidir, filtre et évapore le solvant sous pression réduite. Le résidu dissous dans benzène/éther de pétrole permet d'obtenir des cristaux. Recristal-

lisation dans le même solvant : F. 90–92° (1 g). Le point de fusion, mélangé avec l'alcool (V) ne présente pas de dépression et les spectres IR sont superposables.

(c). *Isomérisation de l'alcool (V)*. On dissout 1 g d' α -silyl carbinol dans 30 cm³ d'éther on y ajoute quelques morceaux de sodium et on laisse reposer une journée. La phase étherée est alors lavée à l'eau, puis séchée et évaporée. Le résidu est dissout dans benzène/éther de pétrole et mis au réfrigérateur. Il se forme des cristaux ; F. 102–103°. Recristallisation dans le même solvant : F. 105–106° (550 mg). IR (dans CCl₄) : Bande intense à 1060 cm⁻¹ (Si–O–C). RMN : singulet à δ 4.9 (2 H). (Trouvé : C, 64.77 ; H, 4.45 ; Br, 19.80 ; Si, 7.60. C₂₁H₁₇BrOSi calc. : C, 64.30 ; H, 4.30 ; Br, 20.10 ; Si, 7.12%.)

Alcool (V) (250 mg) dissout dans 5 cm³ de pyridine est chauffés 10 min vers 100°. La pyridine est évaporée sous pression réduite. Une partie du résidu est soluble dans l'éther de pétrole et cristallise. On isole 50 mg de cristaux ; F. 104–105°. F. mélangée avec l'éther (VI) sans dépression, et spectres infrarouge superposables.

(d). *Réduction de (IIIa) par Clemmensen*. (IIIa) (1.5 g) dissout dans 20 cm³ de benzène et 50 cm³ d'éthanol est chauffés pendant 4 h en présence d'un excès de zinc amalgamé et d'acide chlorhydrique concentré. La coloration jaune de la cétone étant disparue, on filtre et évapore la solution sous pression réduite. Le résidu est lavé à l'eau et extrait à l'éther. Après évaporation de la phase étherée, on chromatographie sur alumine neutre. On isole 950 mg de cristaux ; F. 90–91°. RMN : singulet à δ 2.72 (2 H). (Trouvé : C, 66.91, H, 4.29 ; Si, 7.43. C₂₁H₁₇BrSi calc. : C, 66.84 ; H, 4.51 ; Si, 7.43%.)

(e). *Action du bromure de phénylmagnésium sur l'éther (VI)*. On ajoute 5 cm³ de solution 0.5 N de bromure de phénylmagnésium dans l'éther à 500 mg d'éther cyclique (VI) et on laisse à reflux une heure. On hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite ; il se forme des cristaux. Après recristallisation en solvant benzène/éther de pétrole, on récupère 550 mg (92%) d'alcool (VII) ; F. 150–151°.

IR (dans CCl₄) : ν (O–H) 3610, 3450 cm⁻¹ ; (Si–Ph) 1425, 1105, 695 cm⁻¹. RMN : singulet à δ 4.56 (2 H). (Trouvé : C, 67.94 ; H, 5.42 ; Si, 6.04. C₂₇H₂₃BrOSi calc. : C, 68.79 ; H, 4.88 ; Si, 5.94%.)

(f). *Hydrogénation de l'alcool (VII)*. (VII) (200 mg) et 5 g de nickel de Raney dans 10 cm³ d'éthanol et 15 cm³ de benzène sont laissés à reflux pendant 50 h. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu dissout dans benzène/hexane donne des cristaux. Par recristallisation dans le même solvant, on isole 100 mg de produit ; F. 104–105°. IR : ν (O–H) 3610, 3440 cm⁻¹ ; ν (Si–Ph) 1425, 1105, 695 cm⁻¹. (Trouvé : C, 81.4 ; H, 6.90 ; Si, 7.10. C₂₇H₂₆OSi calc. : C, 82.2 ; H, 6.87 ; Si, 7.10%.)

(g). *Préparation des dithianes*. A 2 g de cétone (IIIa) dans 20 cm³ de benzène sec, on ajoute 1 g d'éthanedithiol puis quelques gouttes d'éthérate de trifluorure de bore. La coloration orange de la cétone disparaît rapidement. On ajoute du pentane ; le dithiane cristallise immédiatement. Le rendement est quantitatif (2.3 g). Après recristallisation dans benzène/pentane : F. 210°. RMN : massif centré à δ 2.93 (4 H). (Trouvé : C, 59.27 ; H, 4.11 ; S, 13.16 ; Si, 6.0. C₂₃H₁₉BrS₂Si calc. : C, 59.10 ; H, 4.07 ; S, 13.30 ; Si, 6.0%.)

A 0.7 g de cétone (III f) dans 15 cm³ de benzène sec, on ajoute 0.4 g d'éthanedithiol et quelques gouttes de BF₃·Et₂O ; la coloration de la cétone disparaît. Il se forme des cristaux par addition de pentane. Après recristallisation dans benzène/pentane on récupère 0.5 g de dithiane ; F, 246°. (Trouvé : C, 62.40 ; Br, 15.0 ; Si, 5.78.

$C_{27}H_{21}BrS_2Si$ calc.: C, 62.67; Br, 15.47; Si, 5.41%.)

(h). Réduction des dithianes. L'un ou l'autre dithiane (0.7 g) dissous dans 50 cm^3 de benzène déthiophéné et 20 cm^3 d'éthanol absolu est mis à reflux en présence de 15 g de nickel de Raney pendant 48 h. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur alumine neutre, éluant benzène/éther de pétrole (25/75). Dans les deux cas on récupère des cristaux dont les caractéristiques sont identiques aux silanes (Ia) et (If). Spectres infra-rouge et de RMN superposables aux authentiques.

(i). Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone (IIIa). A 1.35 g de cétone dans 15 cm^3 d'éther, on ajoute une solution de CH_3MgI (0.8 N) jusqu'à décoloration de la cétone; après hydrolyse acide et extraction à l'éther; le solvant est évaporé et le produit cristallise directement. Recristallisation dans benzène/éther de pétrole: F. 137° (1.1 g). IR: $\nu(O-H)$ 3605, 3595 (libre), 3540 cm^{-1} . RMN: $\delta(CH_3)$ 1.40 (singulet). (Trouvé: C, 64.40; H, 4.80; Si, 6.68. $C_{22}H_{19}BrOSi$ calc.: C, 64.87; H, 4.66; Si, 6.88%.)

(j). Action du bromure d'éthylmagnésium sur (IIIa). On ajoute lentement une solution 0.8 N de magnésien à 1 g de cétone dans 20 cm^3 d'éther jusqu'à décoloration du milieu réactionnel (quelques minutes). Après traitement habituel on isole, après recristallisation dans benzène/éther de pétrole 0.8 g d'alcool; F. 88–89°. Point de fusion, mélangé avec l'alcool (V) sans depression. Spectres infrarouge superposables.

De la même façon et suivant le même mode opératoire l'action du bromure de n-propylmagnésium, du bromure de n-butyl magnésium et du bromure d'isopropylmagnésium dans l'éther permet d'obtenir l'alcool (V). Dans le dernier cas, le rendement est nettement plus faible, environ 50%.

(k). Action du bromure de phénylmagnésium sur (IIIa). Par le même mode opératoire que pour l'action de $MeMgI$, on obtient par action de $PhMgBr$ (0.7 N) sur 1.2 g de cétone, et après chromatographie sur gel de silice, éluant benzène, 0.6 g d'alcool; F. 129–130°. IR: $\nu(O-H)$ 3585 cm^{-1} (libre). (Trouvé: C, 69.07; H, 4.70; Si, 7.0. $C_{27}H_{21}BrOSi$ calc.: C, 69.10; H, 4.47; Si, 5.96%.)

(l). Action du chlorure de benzylmagnésium sur (IIIa). De la même façon que pour les réactions précédentes l'action du chlorure de benzylmagnésium (0.7 N) sur 1.5 g de cétone au sein d'éther anhydre permet d'isoler 1.05 g d'alcool. Après recristallisation dans benzène/éther de pétrole; F. 163–165°. IR: $\nu(O-H)$ 3585, 3540 cm^{-1} (libre). RMN: deux doublets à δ 2.85 et 3.31 (J 13 Hz) correspondant aux deux protons benzyliques non équivalents. (Trouvé: C, 71.24; H, 4.86; Si, 5.61. $C_{28}H_{23}BrOSi$ calc.: C, 70.0; H, 4.76; Si, 5.80%.)

(m). Action du bromure d'allylmagnésium sur (IIIa). Comme dans les cas précédents, l'addition lente d'une solution de bromure d'allylmagnésium (0.3 N) à 1 g de cétone dans 40 cm^3 d'éther permet d'obtenir 900 mg d'alcool; F. 132° (benzène/éther de pétrole). IR: $\nu(O-H)$ 3585, 3540 cm^{-1} (libre). RMN: protons vinyliques sous forme d'un massif à δ 4.90 (3 H); deux quadruplets à δ 2.25 et 2.85 (1 H chacun) correspondant aux deux protons non identiques du méthylène H_A et $H_{A'}$; $J_{AA'}$ 13.5 Hz, J_{AB} 7.5 Hz, $J_{A'B}$ 4.5 Hz. (Trouvé: C, 66.57; H, 4.95; Si, 6.61. $C_{24}H_{21}BrOSi$ calc.: C, 66.51; H, 4.85; Si, 6.46%.)

Si on effectue la réaction avec une solution normale de magnésien, une partie importante de la cétone est décomposée et le rendement en alcool attendu tombe à 30%.

(n). Action du bromure de 2-Buténylmagnésium sur (IIIa). On ajoute lentement

une solution 0.35 N de magnésien à 1 g de cétone dans 40 cm³ d'éther, jusqu'à décoloration du milieu réactionnel. Hydrolyse immédiate. On isole après cristallisation dans benzène/éther de pétrole 720 mg d'alcool; F. 153–154°. IR : $\nu(\text{O-H})$ 3580, 3540 cm⁻¹ ainsi que deux bandes intenses à 910 et 990 cm⁻¹ (vinyle). RMN : doublet à δ 0.9 (3 H) correspondant au méthyle (J 6 Hz); massif des protons oléfiniques centré à δ 5 (3 H). (Trouvé : C, 67.10; H, 5.12; Si, 6.77. C₂₅H₂₃BrOSi calc. : C, 67.10; H, 5.10; Si, 6.20%.)

(o). *Action du bromure de vinylmagnésium sur (IIIa)*. L'addition d'une solution 0.8 N de bromure de vinylmagnésium dans le tétrahydrofurane à 1 g de cétone dans l'éther conduit après hydrolyse à un mélange très complexe de produits que nous n'avons pas isolés.

(p). *Action des dialkylmagnésiums sur (IIIa)*. Les dialkylmagnésiums sont obtenus par addition de 2.2 équivalents de dioxanne à une solution de magnésien dans l'éther. On laisse à reflux 15 h sous atmosphère d'azote et utilise la phase limpide surnageante de R₂Mg.

L'action d'une solution 0.1 N de diméthylmagnésium sur la cétone (IIIa) conduit au même résultat que l'iodure de méthylmagnésium en donnant un peu plus de produit de décomposition.

L'action d'une solution 0.4 N de di-n-propylmagnésium sur la cétone conduit seulement à l'alcool (V).

L'action du diallylmagnésium est identique à celle du bromure d'allylmagnésium de concentration voisine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CORRIU, B. HENNER ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3013.
- 2 R. CORRIU ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3491.
- 3 R. CORRIU ET J. MASSE, *Chem. Commun.*, (1967) 1287.
- 4 R. CORRIU ET J. MASSE, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5197.
- 5 A. G. BROOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4373.
- 6 A. G. BROOK, R. KIVISIKK ET G. E. LEGROW, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1175.
- 7 A. G. BROOK, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1072.
- 8 A. G. BROOK ET N. V. SCHWARTZ, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2311.
- 9 A. G. BROOK ET J. B. PIERCE, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2566.
- 10 A. G. BROOK, J. M. DUFF, P. J. JONES ET N. R. DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 431.
- 11 E. J. COREY, D. SEEBACH ET R. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.
- 12 F. SONDEHEIMER ET D. ROSENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3995.
- 13 R. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 314.
- 14 R. WEST ET D. F. HARNISH, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1082.
- 15 L. E. ORGEL, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1963, p. 81.
- 16 H. BOCK, H. HALT ET H. SEIDL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 355.
- 17 A. G. BROOK ET G. M. WARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 981.
- 18 M. ANDRAC ET C. PREVOST, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2284.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 321–332