

*Journal of Organometallic Chemistry*, 153 (1978) 137—151  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## **SUR L'OBTENTION D'ÉNOXYSILANES PAR ACTION D'HEXAALKYLDISILANES SUR DES CÉTONES ÉNOLISABLES, EN MILIEU HMPT**

P. GERVAL et E. FRAINNET \*

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

(Reçu le 22 juillet 1977)

### **Summary**

The action of hexaalkyldisilanes on enolisable ketones in an HMPT medium and in the presence of catalytic amounts of sodium, gives rise to, besides hydrogensilanes, enoxysilanes which can be isolated under certain conditions. When different orientations of enolisation are possible, a change in the experimental conditions leads to a change in the nature of the predominant enoxysilane structures. Under the present conditions, the degradation and the possible isomerisation reactions of the enoxysilanes proved to be without great influence on the observed orientations. A mechanism of this silylation reaction is proposed; the obtained orientations are governed by kinetic or thermodynamic control according to the choice of method.

### **Résumé**

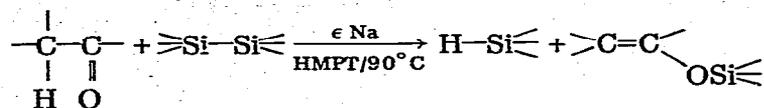
Par action d'hexaalkyldisilanes sur des cétones énolesables, en milieu HMPT et en présence de quantités catalytiques de sodium, il se forme, à côté d'hydrogénéosilanes, des énoxysilanes qui ont pu être isolés en choisissant des conditions appropriées. Quand différentes orientations de l'énoylation sont possibles, des modifications du mode opératoire permettent selon la variante employée, de changer la nature des structures énoxysilanes prédominantes. Dans les conditions réalisées, les réactions de dégradation, et d'isomérisation éventuelle, des énoxysilanes formés se sont révélées sans influence importante sur les orientations observées. Un mécanisme de cette réaction de silylation est proposé et les orientations obtenues résultent d'un contrôle cinétique ou thermodynamique selon la méthode choisie.

---

Dans un article précédent [1] nous avons signalé que l'action d'hexaalkyldisilanes sur des alcools ou des cétones énolesables, en milieu HMPT et en présence

de traces de sodium comme catalyseur, entraînait la scission de la liaison Si—Si avec formation d'hydrogénosilanes; dans le cas des alcools on isolait en même temps des alcoxysilanes alors qu'avec les cétones on n'obtenait pas les énoxy-silanes attendus (si ce n'est dans un cas, et encore en très faible proportion, lors de l'action de l'hexaéthylidisilane sur la cyclohexanone): comme nous l'avions vérifié, les énoxy-silanes se dégradent, en effet, au cours des opérations réalisées.

Nous verrons ici, tout d'abord, que l'emploi de certaines conditions expérimentales nous a permis d'isoler ces éthers d'énois à côté des hydrogénosilanes:



Nous verrons également que les deux modes opératoires retenus donnent des rendements globaux voisins aussi bien du point de vue hydrogénosilanes que du point de vue énoxy-silanes mais qu'ils conduisent, quand ces derniers peuvent se présenter sous des formes isomères, à des mélanges d'énoxy-silanes très différents. En ce qui concerne les orientations observées nous avons recherché si elles pouvaient être nettement tributaires ou non des réactions de dégradation et parfois d'isomérisation des énoxy-silanes qui peuvent se manifester dans ce milieu.

Nous terminerons en proposant un mode de propagation de la réaction de silylation et en comparant les orientations obtenues à celles données par d'autres méthodes faisant intervenir un contrôle cinétique ou thermodynamique.

## Résultats

### (1) Obtention des énoxy-silanes

Nous avons tout d'abord constaté, comme nous le précisons plus loin, qu'en traitant des cétones énoisables par des disilanes en milieu HMPT, vers 90°C et en présence d'un petit fragment de sodium, la formation d'énoxy-silanes est extrêmement rapide et en particulier beaucoup plus rapide que leur dégradation dans ce milieu, ce qui rendait possible leur isolation à conditions d'arrêter à temps, et rapidement, les réactions postérieures à leur formation. Pour stopper l'évolution du système, ou tout au moins la ralentir considérablement, il suffit de le soustraire rapidement à la présence de sodium tout en le diluant avec un solvant inerte. Quand l'opération est conduite en vue de la préparation d'énoxy-silanes, on réalise, dès la fin de la réaction, de façon quasi simultanée la dilution rapide par du pentane glacé (tout en refroidissant extérieurement le milieu réactionnel) et l'enlèvement du fragment de sodium (qui n'est pratiquement pas consommé); par la suite, après élimination de l'HMPT par des lavages appropriés, les énoxy-silanes sont recueillis par distillation. Quand l'opération est conduite de façon à suivre l'évolution du milieu réactionnel, l'échantillon prélevé au moyen d'une seringue (donc pratiquement exempt de sodium) est dilué dans du toluène qui sert, en même temps, de référence pour les analyses réalisées habituellement par CPV (ou éventuellement par RMN); ces analyses sont rendues possibles par le fait que la composition de ces solutions toluéniques n'évolue que très lentement en fonction du temps.

Deux variantes dans le mode d'addition des réactifs ont été finalement retenues et entraînent, comme nous le verrons, la prédominance d'isomères différents chaque fois que diverses orientations de l'énoxisation sont possibles.

La méthode notée "a" consiste à faire tomber la cétone goutte à goutte dans le mélange disilane/HMPT/Na porté vers 90°C; la réaction de la cétone étant très rapide, l'évolution du milieu réactionnel est stoppée dès la fin de l'addition qui dure environ 4 min pour 0.1 mol de cétone.

Dans la méthode notée "b" on porte le mélange cétone/disilane/HMPT vers 90°C puis on introduit le fragment de sodium; au bout d'une minute l'évolution du milieu est stoppée, la réaction de formation des énoxysilanes étant terminée.

Quelle que soit la méthode employée on isole les énoxysilanes avec des rendements globaux analogues, en général de l'ordre de 40–50%; des analyses (CPV) du milieu réactionnel effectuées dès la fin de la réaction ont montré que les opérations d'isolation des énoxysilanes ne font perdre qu'environ 10% de ces dérivés sans destruction préférentielle d'un des isomères formés.

Dans les Tableaux 1 et 2 sont mentionnés à la fois les rendements globaux en énoxysilanes isolés par distillation ainsi que les pourcentages relatifs des divers énoxysilanes isomères obtenus lorsqu'il se forme un mélange de diverses structures énoxysiliciées; dans les Tableaux 1 et 2 on trouve aussi les rendements en hydrogénosilanes ( $\text{HSiR}_3$ ). Dans toutes ces réactions il se forme également des disiloxanes et il reste des résidus de distillation, peu ou pas siliciés, correspondant à des produits lourds dus à des condensations qui peuvent être attribuées vraisemblablement à l'intervention de réactions du type aldolisation—crotonisation de la cétone initiale compétitives de la formation des énoxysilanes.

Par ailleurs, dans le cas des cétones dissymétriques du Tableau 2 ( $\text{MeC(O)Et}$ ,  $\text{MeC(O)-i-Pr}$ ,  $\text{EtC(O)i-Pr}$ , méthyl-2-cyclohexanone) nous notons que la méthode a conduit à l'isolation, de façon majoritaire, d'énoxysilanes correspondant à une orientation du côté le moins substitué: avec  $\text{MeC(O)Et}$  orientation  $\text{CH}_3 > \text{CH}_2$  (essais 15a, 16a et 17a); avec  $\text{MeC(O)i-Pr}$  orientation  $\text{CH}_3 > \text{CH}$  (essai 20a); avec  $\text{EtC(O)-i-Pr}$  et avec la méthyl-2 cyclohexanone orientation  $\text{CH}_2 > \text{CH}$  (essais 21a, 22a et 23a). Finalement la régiosélectivité obtenue correspond à l'ordre décroissant  $\text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH}$ .

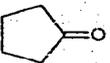
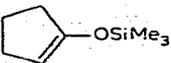
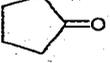
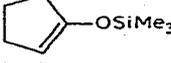
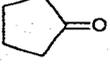
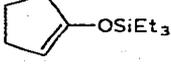
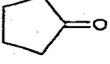
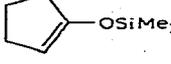
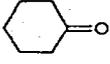
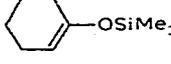
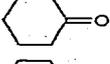
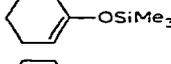
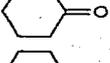
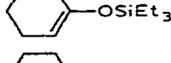
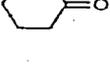
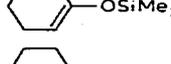
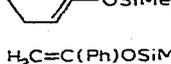
Par contre avec la méthode b on obtient de préférence les énoxysilanes correspondant au départ d'un hydrogène du groupe le plus substitué en  $\alpha$  du  $\text{C=O}$ :  $\text{CH}_2 > \text{CH}_3$  (essai 15b);  $\text{CH} > \text{CH}_3$  (essai 20b);  $\text{CH} > \text{CH}_2$  (essais 21b et 22b). La régiosélectivité correspond cette fois à  $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$ , ordre inverse du précédent.

Du point de vue stéréosélectivité l'emploi de la méthode b favorise de façon générale l'obtention de la forme *Z* de l'énoxysilane alors qu'avec la méthode a les résultats semblent plutôt correspondre à une légère prédominance de la forme *E*.

En ce qui concerne l'obtention d'hydrogénosilanes on remarque que le triméthylsilane,  $\text{HSiMe}_3$ , volatil à la température de la réaction, est celui qui est isolé avec les meilleurs rendements (70–75%) du fait de son élimination du milieu réactionnel dès sa formation; dans les autres cas on ne peut éviter que l'hydrogénosilane formé ne donne des réactions secondaires, mais on peut noter, dans les Tableaux 1 et 2 que les rendements en énoxysilanes et même les pourcentages relatifs des divers isomères énoxysiliciés ne sont guère pertur-

TABLEAU 1

ACTION DE DISILANES SUR DES CÉTONES CONDUISANT A UN SEUL ÉNOXYSILANE

Essai no. <sup>a</sup>	Disilane	Cétone	Dérivés siliciés formés <sup>b</sup>			
			HSiR <sub>3</sub>	Rdt. (%) <sup>c</sup>	Énoxysilane	Rdt. (%) <sup>c</sup>
1a	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)Me	HSiMe <sub>3</sub>	73	H <sub>2</sub> C=C(Me)OSiMe <sub>3</sub>	35
1b	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)Me	HSiMe <sub>3</sub>	75	H <sub>2</sub> C=C(Me)OSiMe <sub>3</sub>	35
2a	(MeEt <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub>	MeC(O)Me	HSiEt <sub>2</sub> Me	63	CH <sub>2</sub> =C(Me)OSiEt <sub>2</sub> Me	38
3a	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>	MeC(O)Me	HSiEt <sub>3</sub>	37	CH <sub>2</sub> =C(Me)OSiEt <sub>3</sub>	40
4a	Me <sub>3</sub> SiSiPh <sub>3</sub>	MeC(O)Me	{ HSiMe <sub>3</sub> HSiPh <sub>3</sub>	{ 0 14	CH <sub>2</sub> =C(Me)OSiMe <sub>3</sub>	37
5a	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)t-Bu	HSiMe <sub>3</sub>	68	CH <sub>2</sub> =C(t-Bu)OSiMe <sub>3</sub>	32
5b	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)t-Bu	HSiMe <sub>3</sub>	72	CH <sub>2</sub> =C(t-Bu)OSiMe <sub>3</sub>	37
6a	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>	MeC(O)t-Bu	HSiEt <sub>3</sub>	35	CH <sub>2</sub> =C(t-Bu)OSiEt <sub>3</sub>	37
7a	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>		HSiMe <sub>3</sub>	65		42
7b	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>		HSiMe <sub>3</sub>	72		45
8a	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>		HSiEt <sub>3</sub>	34		45
9a	Me <sub>3</sub> SiSiPh <sub>3</sub>		{ HSiMe <sub>3</sub> HSiPh <sub>3</sub>	{ 0 18		38
10a	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>		HSiMe <sub>3</sub>	64		43
10b	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>		HSiMe <sub>3</sub>	65		45
11a	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>		HSiEt <sub>3</sub>	37		51
12c	Me <sub>3</sub> SiSiPh <sub>3</sub>		{ HSiMe <sub>3</sub> HSiPh <sub>3</sub>	{ 0 12		41
13c	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)CH <sub>2</sub> Ph	HSiMe <sub>3</sub>	8		0
14a	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)Ph	HSiMe <sub>3</sub>	8	H <sub>2</sub> C=C(Ph)OSiMe <sub>3</sub>	12

<sup>a</sup> La lettre a ou b indique la méthode employée. <sup>b</sup> Il se forme aussi des disiloxanes et des produits lourds peu ou pas siliciés. <sup>c</sup> Rdts. calculés par rapport à la cétone de départ.

bés par rapport aux cas où il se dégage HSiMe<sub>3</sub>. Dans des essais témoins nous avons observé que les hydrogénosilanes, dans les présentes conditions expérimentales, ne semblent pas aptes à réagir avec les cétones pour donner des énoxysilanes et que, par ailleurs, ils ne paraissent pas réactifs vis à vis des énoxysilanes eux-mêmes. Ainsi un mélange HSiEt<sub>3</sub>/EtC(O)Et/HMPT maintenu à 90°C en présence d'un fragment de sodium n'a pas permis d'observer la formation d'énoxysilane; de même quand on traite, dans des conditions analogues, un mélange d'énoxysilanes (en SiMe<sub>3</sub>) de la butanone par HSiEt<sub>3</sub> il ne se forme pas d'énoxysilane en SiEt<sub>3</sub>, et on peut même observer une dégradation très avancée des énoxysilanes sans que des quantités importantes de triéthylsilane ne soient encore consommées.

Remarquons aussi, dans les Tableaux 1 et 2, qu'avec  $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_3$  (essais 4a, 9a, 12a et 17a) on n'observe aucun dégagement de  $\text{HSiMe}_3$ ; il s'en suit que le sens de la scission de ce disilane devrait donc conduire à la formation, comme hydrogénosilane, de  $\text{HSiPh}_3$  seulement qui n'est toutefois obtenu qu'avec des rendements faibles par suite de réactions secondaires entraînant finalement la formation du disiloxane correspondant; seuls les énoxysilanes en  $\text{SiMe}_3$  sont observés conformément au sens proposé pour la scission.

Dans les études de l'évolution du milieu réactionnel et dans la discussion de l'orientation observée dans l'obtention d'énoxysilanes nous nous sommes limités au cas de l'emploi de  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  comme agent silylant qui présente l'avantage de conduire à un hydrogénosilane volatil,  $\text{HSiMe}_3$ , qui se soustrait du milieu dès sa formation et qui présente aussi l'intérêt de conduire à des énoxysilanes en  $\text{SiMe}_3$  identiques à ceux obtenus par d'autres auteurs, au moyen d'autres méthodes, ce qui facilite la comparaison des résultats.

## *(2) Recherche de l'influence sur les résultats obtenus de réactions de dégradation et d'isomérisation des énoxysilanes*

Nous avons vu que lorsqu'on opérait sans précautions particulières on n'isolait habituellement pas d'énoxysilanes par suite de leur dégradation; or ici, dans les meilleures conditions réalisées, les rendements sont demeurés moyens. Nous avons donc recherché si, dans ces conditions expérimentales, le rendement et la composition en énoxysilanes isomères étaient tributaires de façon manifeste de réactions de dégradation, éventuellement plus ou moins sélectives, et de réactions d'isomérisation.

Pour répondre à ces questions nous avons tout d'abord suivi l'évolution du milieu réactionnel en opérant selon la méthode "a" avec des cétones illustrant différents cas de compétitions d'orientation de l'énolisation:  $\text{Me}(\text{C})\text{OEt}$  ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ),  $\text{Me}(\text{C})(\text{O})i\text{-Pr}$  ( $\text{CH}_3/\text{CH}$ ),  $\text{Et}(\text{C})(\text{O})i\text{-Pr}$  et méthyl-2 cyclohexanone ( $\text{CH}_2/\text{CH}$ ). Les Fig. 1 et 2 résument les principaux résultats. On note que les rendements maximum sont obtenus peu après la fin de l'addition de la cétone, la réaction étant très rapide; dans les minutes qui suivent intervient une dégradation non négligeable, mais encore peu avancée, sans modification des pourcentages relatifs d'énoxysilanes isomères; ensuite, dans certains cas seulement ( $\text{Me}(\text{C})(\text{O})\text{Et}$ , méthyl-2 cyclohexanone), peuvent se manifester des réactions d'isomérisation tardives.

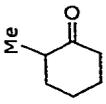
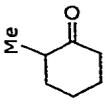
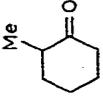
Par ailleurs, nous avons pu vérifier, par des essais tests, que dans la zone de formation des énoxysilanes les réactions de dégradation, et d'éventuelle isomérisation, ne pouvaient pas perturber de façon importante le rendement ni la composition en énoxysilanes isomères durant le court laps de temps que dure la réaction de formation de ces dérivés; les essais réalisés (voir partie expérimentale) ont consisté à suivre l'évolution du milieu en effectuant la réaction entre  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  et une cétone telle que la cyclohexanone ou la butanone en présence d'énoxysilanes en  $\text{SiMe}_3$  de la butanone; ces derniers provenaient d'un autre mode de synthèse et présentaient une composition différente de celles que donnent les méthodes a ou b; dans le cas de la cyclohexanone, par exemple, on obtient le rendement habituel en triméthylsiloxy-1 cyclohexène et les énoxysilanes de la butanone introduits initialement sont retrouvés sans modification de leur composition en isomères avec seulement un faible pourcentage de pertes

(suite à la page 145)

TABLEAU 2

## ACTION DE DISILANES SUR DES CETONES CONDUISANT A PLUSIEURS ENOXYSIILANES ISOMERES

Essai no.	Disilane	Cétone	Dérivés silicés formés <sup>b</sup>		Enoxyallanes		Isomères <sup>d</sup>		
			Hydrogénosilanes		Rdt. (%) <sup>c</sup>		Formule	Rdt. (%) <sup>c</sup>	
			Formule	Rdt. (%) <sup>c</sup>	a <sup>a</sup>	b <sup>a</sup>			a <sup>a</sup>
15	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)Et	HSiMe <sub>3</sub>	60	74	40	45	H <sub>2</sub> C=C(Et)OSiMe <sub>3</sub>	60
								H(Me)C=C(Me)OSiMe <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	22 / 58
16	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>	MeC(O)Et	HSiEt <sub>3</sub>	35	45	45	45	H <sub>2</sub> C=C(Et)OSiEt <sub>3</sub>	60
								H(Me)C=C(Me)OSiEt <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	16 / 24
17	Me <sub>3</sub> SiSiPh <sub>3</sub>	MeC(O)Et	HSiMe <sub>3</sub> HSiPh <sub>3</sub>	0 15	41	41	41	H <sub>2</sub> C=C(Et)OSiMe <sub>3</sub>	63
								H(Me)C=C(Me)OSiMe <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	16 / 21
18	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	EtC(O)Et	HSiMe <sub>3</sub>	55	68	54	48	H(Me)C=C(Et)OSiMe <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	47 / 60
								H(Me)C=C(Et)OSiMe <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	53 / 40
19	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>	EtC(O)Et	HSiEt <sub>3</sub>	38	58	58	58	H(Me)C=C(Et)OSiEt <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	44 / 55
								H(Me)C=C(Et)OSiEt <sub>3</sub> { <i>Z</i> / <i>E</i>	44 / 55

20	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	MeC(O)l-Pr	HSiMe <sub>3</sub>	65	73	33	41	H <sub>2</sub> C=C(l-Pr)OSiMe <sub>3</sub>	58	19
21	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	EtC(O)l-Pr	HSiMe <sub>3</sub>	68	72	45	45	Me <sub>2</sub> C=C(Me)OSiMe <sub>3</sub>	42	81
								Me <sub>2</sub> C=C(Et)OSiMe <sub>3</sub>	14	55
22	Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>3</sub>		HSiMe <sub>3</sub>	63	68	44	48	H(Me)C=C(l-Pr)OSiMe <sub>3</sub> { <i>Z</i> } 	40	29
									46	16
23	Et <sub>3</sub> SiSiEt <sub>3</sub>		HSiEt <sub>3</sub>	33		54		H(Me)C=C(l-Pr)OSiEt <sub>3</sub> 	46	
									54	

<sup>a</sup> La lettre a ou b indique la méthode employée. <sup>b</sup> Il se forme aussi des disiloxanes et des produits lourds peu ou pas siliolés. <sup>c</sup> Rdtts. calculés par rapport à la cétone de départ. <sup>d</sup> Les pourcentages relatifs des différents énoxyallanes isomères ont été établis, en général, à la fois par CPV et par RMN.

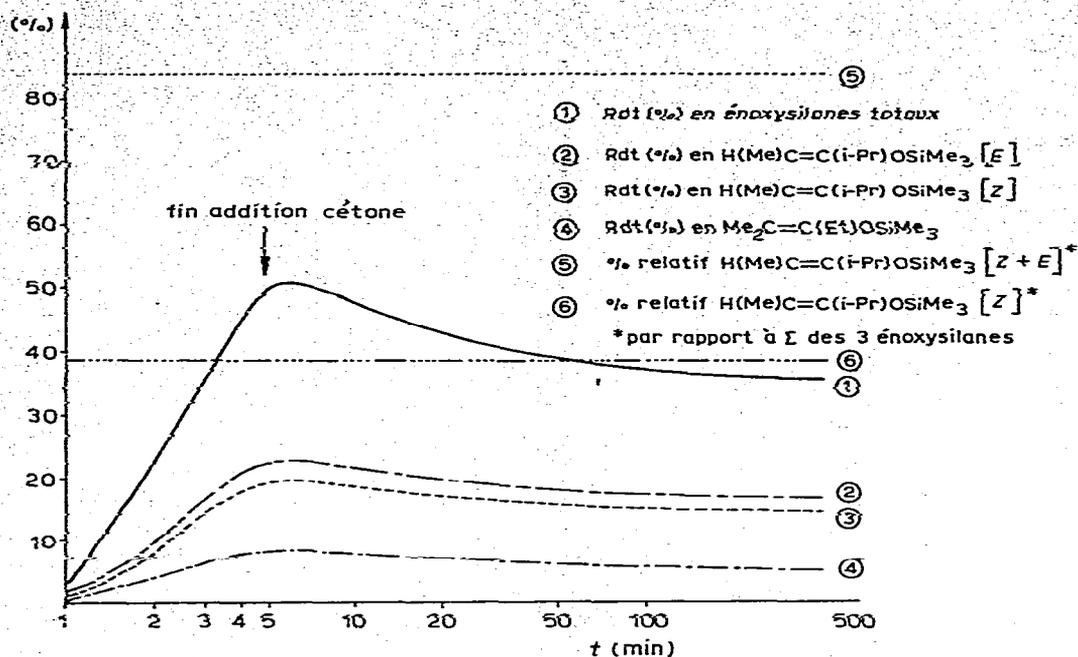


Fig. 1. La réaction  $\text{EtC}(\text{O})\text{i-Pr} + \text{Me}_6\text{Si}_2 + \epsilon\text{Na} + \text{HMPT}$  (avec  $\text{MeC}(\text{O})\text{i-Pr}$ , diagrammes analogues).

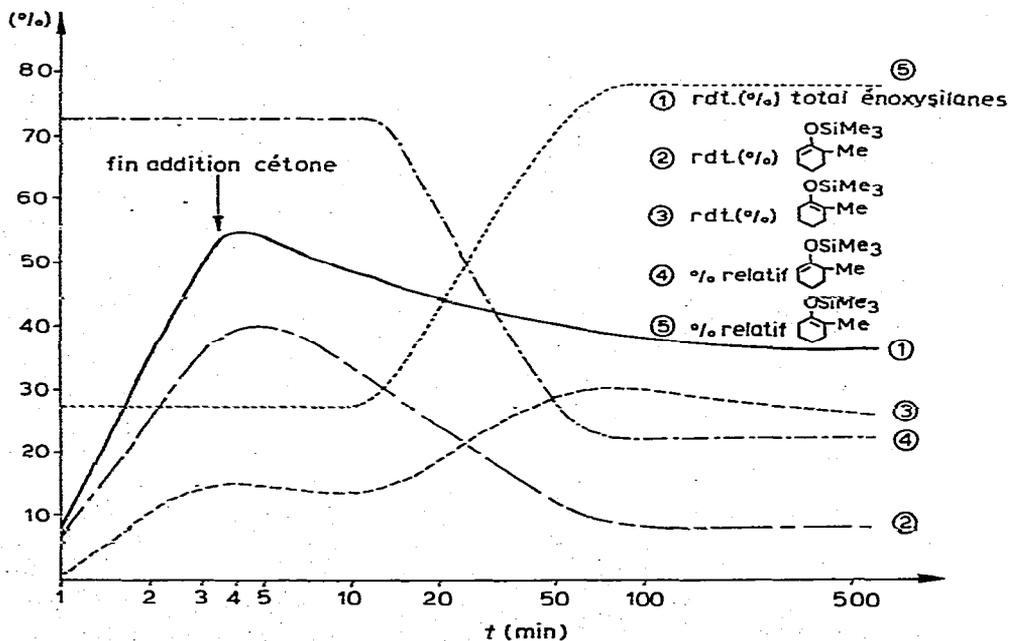


Fig. 2. La réaction méthyl-2 cyclohexanone +  $\text{Me}_6\text{Si}_2 + \epsilon\text{Na} + \text{HMPT}$  (avec  $\text{MeC}(\text{O})\text{Et}$ , diagrammes analogues).

(5%); en opérant avec la butanone les résultats sont compatibles avec ce qui précède.

Remarquons toutefois que, contrairement aux résultats précédents, l'emploi de quantités massives d'énolates alcalins entraîne rapidement une forte dégradation des énoxysilanes en  $\text{SiMe}_3$  de la butanone accompagnée d'isomérisation et d'échange du groupe  $\text{Me}_3\text{Si}$  (voir partie expérimentale). Cette différence de comportement des énoxysilanes est attribuable à ce que dans les essais tests précédents il n'y aurait à tout moment qu'une faible concentration en anions avec en plus présence de disilane et de cétone qui peuvent constituer des espèces beaucoup plus réactives que les énoxysilanes.

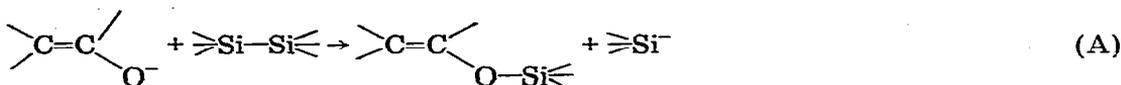
En conclusion les rendements et la composition en énoxysilanes isomères isolés (Tableaux 1 et 2) ne sont pas tributaires, de façon marquée, de réactions de dégradation et d'isomérisation.

## Discussion

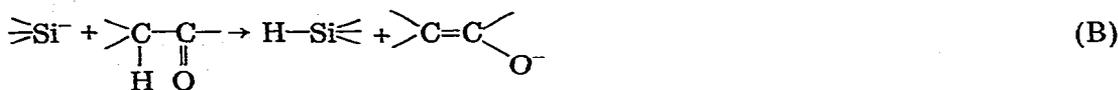
### (1) Mécanisme de la formation d'énoxysilanes

Le mécanisme réactionnel qui paraissait le plus vraisemblable consistait à faire intervenir une propagation de la réaction par l'intermédiaire d'anions. Dans des essais tests nous avons pu confirmer la validité de cette hypothèse, et lever ainsi le doute qui subsistait à la suite de premiers essais [1], en constatant que de faibles quantités d'énolates alcalins suffisent à catalyser la réaction de la cétone énolesable sur le disilane quand on opère avec des solutions où l'on a fait barboter de l'argon juste avant réaction; pour toutes les réactions catalysées par du sodium et mentionnées ici nous avons opéré avec des solutions ainsi traitées.

Nous pouvons donc supposer que la réaction de la cétone sur le disilane en présence d'un peu de sodium serait déclenchée par la formation initiale de traces d'énolates alcalins à partir de la cétone et du sodium. Dans l'HMPT la réactivité [2] (et finalement la dureté) de ce type d'anions serait suffisamment accrue pour permettre une attaque facile du disilane ce qui libèrerait un silanion:



Le silanion ainsi formé réagirait ensuite très vite sur une autre molécule de cétone avec formation d'hydrogénosilane et d'un nouvel anion énoate qui assurerait la propagation de la réaction sans nouvelle consommation de sodium:



Il semblerait normal que l'étape la plus difficile, la plus lente, soit la scission (A), du silane par l'anion énoate. Cela pourrait expliquer, pour une grande part, le taux quasi nul de transformation de la méthyl benzyl cétone (essai 13a); on sait, en effet, qu'avec cette cétone l'énoate qui se fait essentiellement, même sous contrôle cinétique (voir par ex. 3), est l'anion le plus conjugué,  $\text{PhCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3$  (Z + E); la conjugaison avec le noyau phényle serait suffisamment forte pour diminuer sa dureté au point de rendre négligeable sa réactivité vis à vis du

disilane; de même dans le cas de l'acétophénone (essai 14a), où l'anion formé est fortement conjugué, les rendements en énoxysilane sont très faibles.

## (2) Orientation dans la formation des énoxysilanes

Nous avons vu que dans la zone de formation des énoxysilanes les réactions de dégradation et d'isomérisation de ces dérivés n'interviennent que peu ou pas, de sorte que les orientations et les rendements obtenus sont attribuables, de façon quasi exclusive, aux transformations subies par les anions énoles.

Le fait que les rendements en énoxysilanes soient seulement moyens provient donc de réactions concurrentielles données par les anions énoles, leur silylation étant concurrencée par d'autres réactions ayant sans doute pour origine une aldolisation; dans le cas de  $\text{MeC(O)Et}$  on a d'ailleurs pu identifier par spectrographie de masse la présence, dans les sous-produits formés, d'un dérivé silicié de cétole.

En ce qui concerne les orientations, la méthode a donne une régiosélectivité comparable à celle observée par House et al. [3] quand ils opèrent sous contrôle cinétique ( $\text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH}$ ), alors qu'avec la méthode b la sélectivité est inversée ( $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$ ) comme le trouvent House et al. [3] quand intervient un contrôle thermodynamique.

L'extension à notre cas des études et considérations sur la formation et la réactivité des anions énoles développées en particulier par Caine [4], House [3,5-7] et Fauvarque [8] permettent de retrouver dans notre cas, en faisant abstraction des réactions concurrentielles, la régiosélectivité et même la stéréosélectivité relative aux isomères *Z* et *E* [9].

En tenant compte de l'intervention des réactions concurrentielles ici présentes cela nous conduit aux conclusions suivantes.

Dans le cas de la méthode b, où l'on retrouve des orientations analogues à celles données par d'autres méthodes de silylation où intervient la participation de l'équilibre entre anions énoles, on est amené à admettre que, dans nos conditions, l'équilibre d'isomérisation des anions énoles (milieu HMPT, à chaud) s'installerait beaucoup plus vite que n'interviendrait la consommation de ces anions et que les orientations observées pour la silylation seraient gouvernées par la réactivité, du point de vue électronique, de ces anions, les plus substitués étant les plus réactifs ( $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$ ) car les facteurs stériques ne seraient pas déterminants du fait que la silylation est une O-substitution.

Dans le cas de la méthode a le parallélisme des orientations observées ici avec celles que House et al. [3] obtiennent sous contrôle cinétique, et qui respectent la sélectivité de formation des anions énoles ( $\text{CH}_3 > \text{CH}_2 > \text{CH}$ ) [8], est attribuable, à la fois, à ce que la participation de l'équilibre entre anions énoles se trouve limitée et à ce que les vitesses des réactions concurrentielles de la silylation de ces anions ne perturbent pas, du moins qualitativement, la tendance à donner les énoxysilanes les moins substitués.

## Partie expérimentale

### Analyses physicochimiques

Nous avons effectué l'analyse des mélanges réactionnels par CPV à l'aide des appareils Hewlett-Packard 5750 et Intersmat IGC 15 équipés de colonnes

de 2 m remplies soit de Carbowax 20 M à 10% sur Chromosorb W soit de silico-nes SE 30 à 10% sur Chromosorb W, détecteur catharomètre, gaz vecteur hélium. Certains isomères d'énoxysilanes n'ont pu être obtenus purs que par CPV préparative en employant un appareil Carlo—Erba Fractovap P muni de colonnes des types précédents.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un instrument à réseaux Perkin—Elmer 457. Les spectres RMN ont été réalisés sur des appareils Varian A60 et Perkin—Elmer R12.

Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. et sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

### *Produits chimiques utilisés*

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

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

L'hexaméthylidisilane et le diméthyl-1,2 tétraéthylidisilane ont été préparés en faisant réagir respectivement le bromure de méthylmagnésium ou le bromure d'éthylmagnésium sur le mélange de méthylchlorosilanes industriels. L'hexaéthylidisilane a été synthétisé par action d'un excès de sodium sur le triéthylchlorosilane. De même le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane (F. 108°C) est synthétisé par action du sodium finement granulé (3/5 at. g) sur un mélange de triméthylchlorosilane (3/5 mol) et de triphénylchlorosilane (1/5 mol) en solution dans le toluène (500 ml).

### *Mode opératoire typique: exemple de l'action de l'hexaméthylidisilane sur une cétone*

Dans tous les cas on fait barboter pendant quelques minutes de l'argon dans les réactifs et le solvant avant la réaction, celle-ci étant elle-même effectuée en atmosphère d'argon.

La détermination de la nature des divers énoxysilanes isomères obtenus a été faite par RMN. En particulier la différenciation des isomères *Z* et *E* a pu être réalisée en considérant que le proton éthylénique en position *cis* par rapport à l'oxygène se trouve à champ plus faible que le proton *trans* (3 et 5a).

*Méthode a.* On additionne rapidement (entre 3 et 5 min) 0.1 M de cétone diluée dans 5 g d'HMPT au mélange porté à 80—90°C de 0.2 M d'hexaméthylidisilane et de 10 g d'HMPT en présence d'un petit fragment de sodium fraîchement coupé (0.1 g environ ou moins). La réaction est immédiate et assez exothermique pour maintenir le mélange réactionnel à 80—90°C durant l'addition de la cétone sans chauffage complémentaire. Le triméthylsilane, gazeux à cette température, est recueilli sur la cuve à eau.

Après l'addition on refroidit brutalement le milieu réactionnel en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacé, on verse aussitôt dans le milieu 100 ml de pentane refroidi préalablement à 0°C et on retire immédiatement le sodium apparemment intact. Après refroidissement, à 0°C, du milieu, on élimine l'HMPT en lavant la solution successivement par 50 ml d'eau glacée, 10 ml d'une solution aqueuse à 0°C d'acide chlorhydrique à 5% puis de nouveau avec de l'eau glacée jusqu'à pH 6—7. Les opérations sont conduites le plus rapidement possible. Après séchage de la solution organique sur sulfate de sodium, le pentane est

chassé au moyen d'un évaporateur rotatif et le résidu est distillé.

On recueille tout d'abord un mélange d'hexaméthylidisiloxane (Eb. 100°C/760 mmHg) et d'hexaméthylidisilane excédentaire (Eb. 112–113°C/760 mmHg). On obtient ensuite, selon les températures d'ébullition respectives, soit un mélange du disilane et des énoxysilanes (ex. butanone, pentanone-2 ...) soit les énoxysilanes purs (ex. cyclohexanone) soit un mélange des énoxysilanes et de produits non siliciés; ces deux premières fractions sont analysées par CPV avec du toluène comme référence interne. Enfin on recueille des queues de distillation constituées d'un mélange généralement complexe (d'après CPV) de composés non siliciés (ex. butanone: une dizaine de pics CPV; par contre avec la cyclohexanone obtention seulement de cyclohexylidène—cyclohexanone). Quant aux résidus de distillation ils demeurent toujours faibles (quelques décigrammes). Du point de vue des bilans: on récupère en moyenne 0.11 mol de disilane et il se forme en moyenne 0.03 mol de siloxane. Ce siloxane doit avoir plusieurs origines; pour une part, plutôt faible, il provient de l'hydrolyse inévitable d'un peu d'énoxysilanes au cours des lavages, mais la majeure partie semble résulter, finalement, de l'intervention de réactions concurrentielles de l'énolisation, telles qu'aldolisation—crotonisation; dans certains cas d'ailleurs nous avons pu établir, par spectrographie de masse, la présence, avant hydrolyse, d'un dérivé silicié de cétole (ex. butanone: l'un des constituants des produits lourds est  $\text{Et}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CH}_2$ ). En ce qui concerne le bilan en groupes  $\text{SiMe}_3$  il est obtenu avec moins de 5% de pertes, ces groupes se trouvant répartis entre le disilane excédentaire,  $\text{HSiMe}_3$ , les énoxysilanes et le siloxane. Quant aux produits lourds non siliciés ils présentent une masse à peu près complémentaire de celle de la cétone qui a engendré les énoxysilanes (ex. 5 g pour la cyclohexanone et 5.5 g pour la méthyl-2 cyclohexanone); toutefois, étant donné que la silylation a lieu vers 80–90°C, il peut intervenir quelques pertes de cétone quand celle-ci est trop volatile.

*Méthode b.* On porte le mélange de 0.2 M d'hexaméthylidisilane, 0.1 M de cétone et 10 g d'HMPPT à 80–90°C puis on introduit un fragment de sodium.

La réaction est immédiate et dure environ 1 min. On recueille  $\text{HSiMe}_3$  comme précédemment. La réaction terminée on refroidit rapidement le milieu réactionnel en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée puis on dilue avec 100 ml de pentane à 0°C et on retire le fragment de sodium.

Les opérations ultérieures sont identiques à celles de la méthode a, et les bilans sont voisins, seuls les pourcentages relatifs des énoxysilanes isomères diffèrent nettement.

#### *Etude de l'évolution de la composition du mélange réactionnel au cours du temps*

Prenons comme exemple l'action de la méthyl-2 cyclohexanone sur l'hexaméthylidisilane. 2.8067 g (25.06 mM) de cétone, dilués dans 2.1677 g d'HMPPT, sont additionnés au mélange porté à 90°C de 7.3187 g (49.99 mM) de disilane et de 3.0984 g d'HMPPT en présence d'un fragment de sodium.

La durée de l'addition est de 3 min 30 sec. La réaction se fait sous argon dans un ballon à trois tubulures dont l'une d'elles est munie d'un septum à travers lequel sont effectués les prélèvements pour l'analyse par CPV. Au bout de 30 sec à 1 min on effectue le 1er prélèvement qu'on injecte rapidement dans

l'appareil de CPV, l'analyse CPV durant 3 min entre chaque injection on fait des prélèvements toutes les minutes durant les 10 premières minutes; l'analyse porte à chaque fois sur 100 à 200 mg du mélange réactionnel que l'on pèse rapidement au 1/10 de mg et auxquels on ajoute une quantité exactement connue de toluène (30 mg environ) servant de référence interne. Ces prélèvements sont analysés avec un retard qui peut aller de 1 min à 1 h parfois ce qui n'entraîne pas de perturbations importantes dans la composition du mélange excepté dans la zone d'isomérisation, en effet celle-ci s'achève même en absence de sodium lorsqu'elle est commencée. Certains prélèvements ont été également analysés par RMN ce qui nous a permis de confirmer les résultats de CPV et pour certains dosages d'isomères de les compléter. Les résultats ainsi obtenus sont reportés sur les Fig. 1 et 2.

*Action de la cyclohexanone sur l'hexaméthylidisilane en présence de triméthylsiloxy-2 butènes-1 et 2*

La réaction est effectuée suivant un protocole inspiré de la méthode a. On additionne, en 2 min 45 sec, 2.4255 g (24.75 mM) de cyclohexanone dilués dans 1.6970 g d'HMPT à une solution, portée à 90°C (en présence d'un fragment de sodium), contenant 7.2679 g (49.64 mM) de disilane, 3.1124 g d'HMPT et 1.2020 g (8.33 mM) du mélange de triméthylsiloxy-2 butène-1 (50%) et butène-2 (50%) ce dernier étant sous forme *Z* uniquement (ce mélange d'énoxysilanes provenait d'une autre méthode de synthèse).

A la fin de l'addition on trouve 2.0232 g de triméthylsiloxy-1 cyclohexène (rdt. 48% équivalent à celui trouvé dans la réaction habituelle). On retrouve 1.1616 g (8.05 mM) d'énoxysilanes de la butanone (perte <4%) dans la proportion A/B 49/51 (donc pratiquement sans modification de la composition initiale).

Par la suite intervient la dégradation des énoxysilanes et l'isomérisation des buténoxysilanes qui donnent finalement le même pourcentage d'isomères qu'avec la méthode b (A/B.# 20/80).

*Action de la butanone sur l'hexaméthylidisilane en présence de triméthylsiloxy-2 butènes-1 et -2*

*Méthode de type a.* On additionne 1.7885 g (24.84 mM) de butanone diluée dans 1.8991 g d'HMPT à une solution, maintenue à 85°C (en présence d'un fragment de sodium), contenant 7.3205 g (50.00 mM) de disilane, 2.9786 g d'HMPT et 1.6234 g (11.25 mM) du mélange de triméthylsiloxy-2 butène-1 (50%) et butène-2 (50%) ce dernier se trouvant sous forme *Z* uniquement. La durée de l'addition est de 3 min et on suit l'évolution de la réaction par CPV selon la technique vue précédemment.

Les dosages indiquent au bout de: 2 min 3.5127 g (24.34 mM) d'énoxysilanes (55.5% de triméthylsiloxy-2 butène-1 (A), 44.5% de triméthylsiloxy-2 butène-2 (B)); 3 min 3.2977 g (22.85 mM) d'énoxysilanes (A/B 55/45); 5 min 3.2618 g (22.60 mM) d'énoxysilanes (A/B 53/47); 90 min 1.8280 g (12.67 mM) d'énoxysilanes (A/B 20/80).

Notons que dans les conditions de la réaction habituelle faite selon la méthode a, la butanone avait donné les résultats suivants (on donne dans l'ordre la durée en minutes, le rendement en énoxysilanes et la composition A/B de ceux-ci:

2 48 60/40; 3 50.2 60/40; 5 50 60/40; 90 20 20/80.

En tenant compte des informations apportées par la réaction réalisée précédemment avec la cyclohexanone on est conduit à supposer que les pourcentages relatifs des deux énoxysilanes isomères ajoutés au départ (50/50) ne varient pas pendant le temps que dure la synthèse des nouveaux énoxysilanes et que le rendement maximum en ces nouveaux énoxysilanes est analogue à celui obtenu dans les conditions normales (environ 50%); on retrouve alors, durant les 5 premières minutes, pour les nouveaux énoxysilanes synthétisés les pourcentages habituels en isomères A et B (A/B 60/40). Par contre, au bout de 1 h 30 min; en dehors d'une forte dégradation, on note que l'isomérisation est totale, comme d'ailleurs dans la réaction habituelle prolongée de façon comparable (A/B # 20/80).

*Méthode de type b.* On ajoute un fragment de sodium au mélange porté à 90°C, maintenu sous argon, de 1.7901 (24.86 mM) de butanone, 4.9796 g d'HMPT, 7.3162 g (49.97 mM) de disilane et de 1.6309 g (11.30 mM) du mélange de triméthylsiloxy-2 butène-1 (A) (50%) et triméthylsiloxy-2 butène-2 (B) (50%) sous forme Z uniquement.

Au bout d'une minute la réaction est terminée et à partir des résultats de CPV le calcul indique la présence dans le milieu de 3.4052 g d'énoxysilanes, A/B 35/65. Dans les conditions habituelles de la réaction selon la méthode b, la butanone avait donné un rendement de 45%, A/B 19/81. D'après ces résultats on constate que la synthèse des nouveaux énoxysilanes doit, ici également, se faire avec des rendements et des proportions des divers isomères analogues à ceux trouvés précédemment pour la réaction habituelle faite selon la méthode b.

*Action de quantités massives d'énolate de sodium de la cyclohexanone sur des énoxysilanes de la butanone.*

1.5276 g (10.58 mM) de triméthylsiloxy-2 butène-1 (50%) et butène-2 (50%) sont dilués dans 5.8895 g d'HMPT et portés à 80°C. Dès que cette température est atteinte on ajoute 1.1973 g (9.98 mM) de cyclohexénolate de sodium. Au bout d'une minute on refroidit rapidement le milieu en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacé et on le dilue avec 50 ml de pentane. On dose ensuite les énoxysilanes par CPV. On ne retrouve plus que 10% (1.1 mM) des énoxysilanes de la butanone de départ dans la proportion 40% de A pour 60% de B; on trouve également 0.7 mM de triméthylsiloxy-1 cyclohexène dû à une réaction d'échange.

*Action du triéthylsilane sur la pentanone-2 en milieu HMPT*

On additionne un petit fragment de sodium au mélange de 11.6 g (0.1 M) de triéthylsilane et de 4.8 g (0.06 M) de pentanone-2 et de 5.2 g d'HMPT porté à 90°C.

Au bout de 5 min on n'observe pas, par CPV, la formation d'énoxysilanes. Les dosages effectués font apparaître la disparition progressive de la cétone et une diminution, de l'ordre de 10% de la quantité de HSiEt<sub>3</sub>. Après 1 h on refroidit le mélange réactionnel à 0°C et on le dilue par 100 ml de pentane puis on traite la solution selon le procédé habituel.

On recueille un mélange Eb. 100–108°C/760 mmHg de 11.2 g contenant d'après le dosage par CPV, 10.2 g de triéthylsilane et 1.0 g de pentanone-2; il reste 2.8 g de produits lourds non siliciés.

### *Action du triéthylsilane sur les énoxysilanes (en $\text{SiMe}_3$ ) de la butanone*

La réaction est effectuée en présence d'une petite quantité de butanone (0.5% de la quantité totale des énoxysilanes) et d'un fragment de sodium. 1.16 g (9.98 mM) de triéthylsilane est additionné à 1.28 g (8.89 mM) de triméthylsiloxy-2 butène-1 (50%) et butène-2 (50%) (*Z*) à 90°C en présence de 2 g d'HMPT. La réaction est suivie par CPV.

Au bout de 3 min, 0.4% des énoxysilanes a disparu et l'on retrouve la quantité de départ de triéthylsilane.

Après 2 h on ne trouve plus que 5% des énoxysilanes de départ (dans la proportion: 20% de triméthylsiloxy-2 butène-1 pour 80% de l'autre isomère) le reste de ces dérivés s'étant dégradé en siloxane et produits lourds; on retrouve d'autre part 1.05 g (9.01 mM) de triéthylsilane et on n'observe jamais au cours de l'évolution la formation d'énoxysilane en  $\text{SiEt}_3$ .

### Bibliographie

- 1 P. Gerval, R. Calas, E. Frainnet et J. Donuguès, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 329.
- 2 H. Normant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6 (1967) 1046.
- 3 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall et H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 4 (a) D. Caine, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1868; (b) D. Caine et B.J.L. Huff, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1966) 4695.
- 5 (a) H.O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3362. (b) H.O. House et B.M. Trost, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1341.
- 6 H.O. House, *Rec. Chem. Progr.*, 23 (1967) 98.
- 7 H.O. House, M. Gall et H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2361.
- 8 J. Fauvarque et J.F. Fauvarque, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 160.
- 9 H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall et N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 514.