

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 11–33

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21184

Organosilanes cycliques fonctionnels pentacoordonnés *O,O* disubstitués

Prabhat Arya, Robert J.P. Corriu *, Krishna Gupta, Gérard F. Lanneau
et Zhifang Yu

*Laboratoire Hétérochimie et Aminoacides, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques
du Languedoc, URA 1097—Case 007, Place E. Bataillon 34095, Montpellier Cédex 5 (France)*

(Reçu le 30 Mai 1990)

Abstract

Various pentacoordinated 1,3,2 dioxasilaheterocycles are obtained by dehydrocondensation of diols, diphenols, or more generally bifunctional H-acidic materials with aminoarylhydrosilanes, in neutral conditions. The intramolecular nucleophilic ligands activate the Si–H bonds and stabilize the monomeric cyclic pentacoordinated products.

Résumé

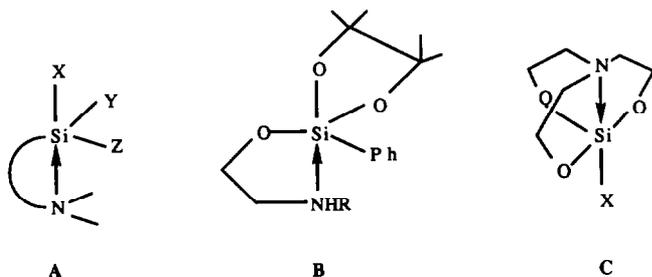
Différents hétérocycles 1,3,2 dioxasiliciés pentacoordinés ont été obtenus par réaction de déhydrocondensation de diols, diphénoles, ou plus généralement de composés à hydrogène mobile avec les aminoarylhydrosilanes pentacoordinés, en milieu neutre. Le groupement nucléophile intramoléculaire augmente la réactivité des liaisons Si–H et stabilise les produits à l'état de monomères.

Introduction

Les siladioxacycloalcanes existent le plus souvent à l'état de dimères ou tétramères [1,2]. Dans quelques cas, les dimères peuvent même évoluer vers la formation d'octamères [3]. Par contre, il est relativement difficile d'isoler des composés monomères. Différentes voies d'approche ont été envisagées pour accéder à ces derniers composés. Il semble que le moyen le plus efficace pour stabiliser la forme monomère reste l'encombrement stérique des carbones porteurs des groupements hydroxylés [4].

Cragg et coll. [5,6] ont développé une étude systématique des composés organosiliciés cycliques dioxygénés. Nous nous sommes intéressés à ce type de composés

dans le cadre de l'étude générale des organosilanes pentacoordinés du type A, menée actuellement au laboratoire [7-9].



En 1970, Frye a décrit la préparation d'un dioxasilacyclopentane monomère pentavalent du type B, dans lequel l'extracoordination est apportée par le groupement aminoalkyle [10]. L'étude des organosilatranes, C, a montré l'importance de la coordination du doublet de l'azote sur la réactivité du groupement fonctionnel restant, lié au silicium [11]. L'hydrosilatrane est un agent de réduction plus efficace que le triéthoxysilane [12].

Par ailleurs, les hydrosilicates pentacoordinés, dérivés du couplage du triméthoxysilane et des alcoolates, sont des réducteurs sélectifs d'aldéhydes et de cétones [13].

Les premiers essais effectués avec les hydrosilanes pentacoordinés du type A ont montré que l'augmentation du caractère hydrure de la liaison Si-H par assistance nucléophile intramoléculaire de l'azote était suffisante pour permettre les réactions d'échange avec les alcools ou les acides, ainsi que l'addition sur les fonctions carbonyles [14].

Dans le présent mémoire, nous décrivons la synthèse d'hétérocycles 1,3,2 dioxasiliciés pentacoordinés à partir de diols, diphénols, diacides ou de leurs analogues mixtes, obtenus par réaction de déhydrocondensation avec les hydrosilanes.

Résultats

Les hydrosilanes sont ajoutés en quantité stoechiométrique sur le composé dihydroxylé. Les produits de condensation qui sont obtenus sont désignés par le motif du silane d'origine 1-5, et par le groupement difonctionnel auquel ils se rattachent. Nous utiliserons, d'une façon générale, la dénomination $Ar_N R$ pour désigner les deux substituants, liés au silicium, qui ne sont pas modifiés dans la réaction.

I. Réaction avec le pinacol et le butanediol-2,3(méso).

La réaction d'alcoolyse a lieu avec dégagement d'hydrogène. Il est nécessaire de chauffer le mélange pour initier la réaction. L'alcoolyse intramoléculaire (étape 2) est plus rapide, puisqu'il n'a pas été possible de caractériser le produit intermédiaire de monosubstitution (étape 1).

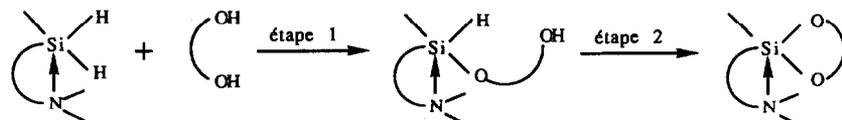
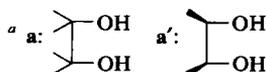


Tableau 1

Réaction avec les diols \rightarrow dioxasilacyclopentanes-1,3,2 substitués ^a

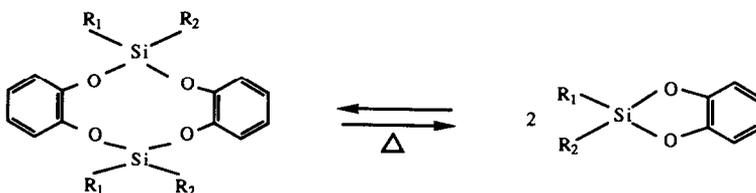
Silane	Diol	Conditions (°C/temps)	Méthode	Produit	Rendement (%)	Spectre de Masse(m/e) Ion moléculaire	Signal ¹ H RMN (NMe ₂) (20 °C)
1	a	77/15h	A	1a	87	355	s
1	a'	70/48h	B	1a'	71	327	s
2	a	70/50h	B	2a	60	405	s
3	a	25/48h	A	3a	77	405	s
3	a'	70/24h	B	3a'	71	377	d
4	a	70/48h	B	4a	76	391	d
4	a'	70/48h	B	4a'	72	363	d
4	a	77/15h	A	5a	95	315	s
5	a'	70/24h	A	5a'	68	287	d



Méthode A: reflux du CCl₄. Méthode B: réactifs additionnés dans CH₂Cl₂, puis chauffés sans solvant. s: singulet d'intégration 6 protons. d: deux singulets d'intégration 3 protons chacun.

II. Réaction avec les diphénols

Les réactions conduisent également aux produits monomères. Nous n'observons pas l'équilibre entre monomère et dimère qui a été signalé par de nombreux auteurs dans le cas des composés tétravalents [15,16].



Dans le cas des catéchols, les substituants électrodonneurs favorisent la formation d'un mélange complexe de dérivés organosiliciés. Par contre, avec le silane **5** et le 4-nitrocatéchol, l'organosilane cyclique monomère est isolé presque quantitativement. La dimension du cycle, les effets stériques et électroniques, semblent importants, en particulier dans l'étape de cyclisation. Avec le composé **2c**, le produit isolé correspond à une seule réaction d'échange, même après chauffage pendant 48h (Tableau 2).

III. Réaction avec les diacides

Une étude préliminaire a montré que les dihydrosilanes réagissent avec les acides carboxyliques par échange successif des deux fonctions Si-H [14].

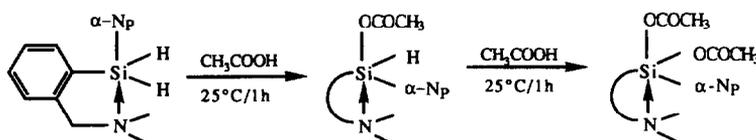
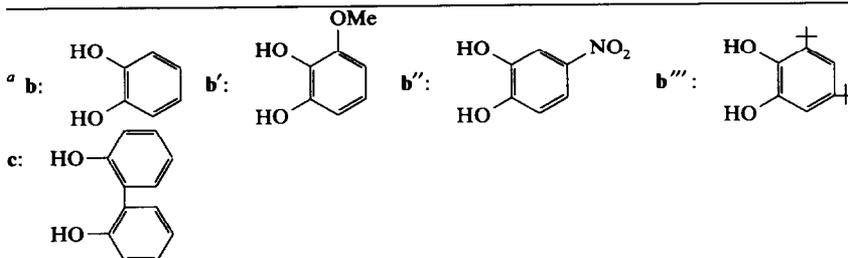


Tableau 2

Dioxasilacyclocatécholates-1,3,2 et analogues ^a

Silane	Catéchol	Conditions (° C/temps)	Méthode	Produit	Rendement (%)	Spectre de Masse(m/e) Ion moléculaire	Signal ¹ H RMN (NMe ₂) (20 ° C)
1	b	25/4h	A	1b	84	347	s
1	c	25/5h	A	1c	76	423	s
2	b	25/4h	A	2b		397	s
		(CH ₂ Cl ₂)					
2	c	70/48h	B	2c ^b		475	s
3	b	60/6h	A	3b	87	397	s
3	c	60/40h	A	3c	83	473	s
4	b	70/24h	A	4b	74	383	d
4	b'	70/60h	B	4b'	79	413	d
4	b''	70/60h	B	4b''	84	428	d
4	b'''	25/3h	B	4b'''	70	495	d
4	c	60/24h	A	4c	81	459	s
5	b	50/24h	A	5b	82	307	d
5	b''	77/24h	A	5b''	74	352	d
5	c	45/15h	A	5c	68	383	s

^b Composé monosubstitué.

Les dihydrosilanes pentacoordinés **1**, **3**, **4** ont été mis en réaction avec l'acide phtalique. Dans CCl₄, cet acide n'est pas soluble. Il est nécessaire de chauffer le mélange réactionnel pour observer la réaction d'échange. Les produits principaux sont les siloxanes trimères et l'anhydride phtalique. Les composés siliciés sont identifiés par spectroscopie RMN ¹H et ²⁹Si, et par spectrométrie de masse. A coté des siloxanes trimères, il se forme des produits secondaires non identifiés (15–30%) pouvant correspondre à la réaction consécutive de l'anhydride phtalique avec les dihydrosilanes, comme nous l'avons montré séparément en ajoutant 1 équivalent d'anhydride phtalique avec le silane **1**.

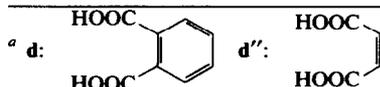
La réaction a été également étudiée en solvant THF à température ambiante (l'acide phtalique est soluble). Il se forme initialement le produit de monosubstitution qui évolue rapidement en donnant le dérive cyclique, ce dernier se décomposant pour donner le siloxane trimère.

Avec le silane **5**, le produit de monosubstitution est isolé quantitativement. Le produit de cyclisation obtenu par chauffage se décompose immédiatement pour donner le siloxane trimère et l'anhydride phtalique (Tableau 3).

Tableau 3

Réaction avec les diacides ^a

Silane	Diacide	Conditions (°C/temps)	Solvant	Produits	²⁹ Si RMN (ppm) [J(¹ H- ²⁹ Si)] (Hz)	Spectre de Masse(m/e) Ion moléculaire
1	d	25/1h	THF	1d*	-40.32 (255)	
				Siloxane Anhydride	-44.59, -45.32(m)	765(trimère) 148
		77/48h ou 25.48	CCl ₄	Siloxane Anhydride	-44.59, -45.32(m)	765(trimère) 148
			THF			
3	d	77/40h ou 0/5min	CCl ₄	Siloxane Anhydride	-43.86, -47.70(m)	915(trimère) 148
			THF			
4	d	77/6h ou 25/1h	CCl ₄	4d*	-44.59 (280)	
			THF			
		77/48 ou 77/24h	CCl ₄	4d' Siloxane Anhydride	-64.64 -48.03, -49.26(m)	873(trimère) 148
			THF			
5	d	77/48h ou	CCl ₄	5d*	-66.55	
		25/48h	THF	↓ Δ ou MS Siloxane Anhydride	(268) -57.0, -60.1(m)	645(trimère) 148
5	d''	77/48h	CCl ₄	5d''*	-66.76	
						↓ Δ ou MS Siloxane Anhydride



*: Composé monosubstitué; 4d'': Composé disubstitué. m: Massif. Δ: Distillation au Kugelrohr. MS: Analysé par spectrométrie de masse en impact électronique (70 eV).

IV. Réactifs mixtes

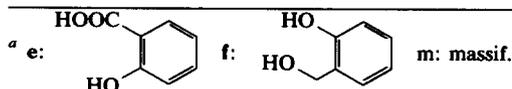
L'acide salicyclique et les α-hydroxyacides réagissent presque quantitativement avec les hydrosilanes 1-5 pour donner les sila-2 céto-4 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalènes ou les analogues.

Le 2-hydroxyméthylphénol conduit directement aux dérivés cycliques monomères. L'analyse RMN ¹H et ²⁹Si du mélange, en cours de réaction, indique la seule présence du composé cyclique à côté du réactif RAr_NSiH₂ (Tableau 4).

Tableau 4

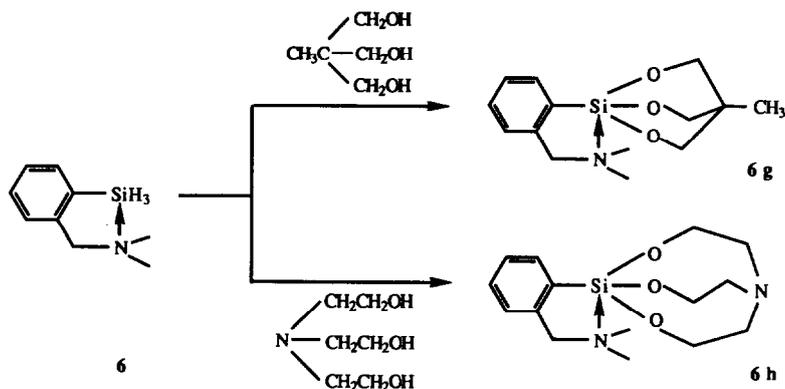
Hétérocycles mixtes ^a

Silane	Réactif	Conditions (°C/temps)	Méthode	Produit	Rendement (%)	Spctre de Masse(m/e) Ion moléculaire	Signal ¹ H RMN (NMe ₂) (20 °C)
1	e	25/10min	A	1e	81	375	s
1	f	77/48h	A	1f	88	361	s
2	f	70/50h	B	2f	80	411	s
3	e	25/5min	A	3e	94	425	m
3	f	70/48h	B	3f	-	411	s
4	e	77/24h	A	4e	97	411	s
4	f	70/48h	A	4f	-	397	d
5	e	77/24h	A	5e	90	335	d
5	f	70/24h	A	5f	73	321	d



V. Réactifs trifonctionnels

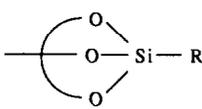
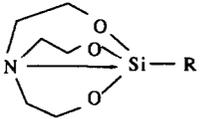
Le trihydroxilane réagit avec les composés triols pour conduire aux dérivés bicycliques.



Avec le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane et la triéthanolamine, la déhydrocondensation est rapide. Les monomères bicycliques sont caractérisés par spectrométrie de masse. Il est intéressant de comparer les déplacements chimiques ²⁹Si de ces composés avec les analogues phényles. Dans le cas du 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane, le déplacement vers les champs forts du dérivé aminé et petit, ($\Delta\nu + 1,1$ ppm) permettant de supposer une faible coordination de l'azote au silicium. Les déplacements chimiques des trialcoxysilanes sont très peu sensibles aux effets de coordination par le groupement aminoaryle [19]. Par contre, dans le cas du silatrane, le fait que l'on trouve le même déplacement en ²⁹Si pour les deux composés, et que

Tableau 5

 ^{29}Si RMN de trialkoxysilanes bicycliques

Composés	R	
	Ph (ppm)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (ppm)
	-47.97	-49.10
	-80.10 [20]	-77.80

tous les deux soient fortement blindés, nous conduit à conclure que c'est uniquement l'azote du silatrane qui est coordonné, ou bien qu'il y a échange rapide, et que les deux groupements azotés ne sont pas coordonnés en même temps (Tableau 5).

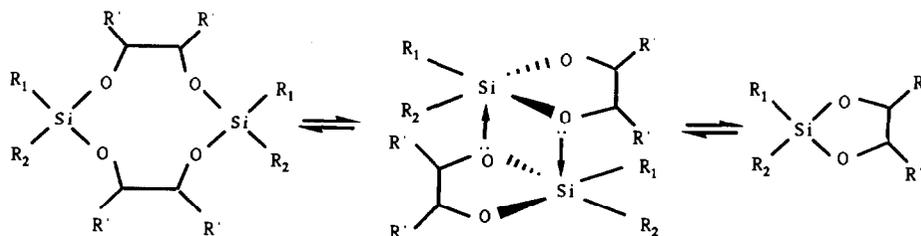
Discussion

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que la réaction de déhydrocondensation des diols, diphénols, diacides ou dérivés mixtes avec les dihydrosilanes pentacoordinés conduit de façon sélective, et sans catalyseur externe, aux produits de disubstitution, avec formation des composés cycliques pentacoordinés uniquement à l'état de monomères. Au cours de la discussion, nous allons successivement développer l'étude structurale des composés, et le mécanisme de déhydrocondensation.

Structure des composés

(a) Espèces monomères

La synthèse d'hétérocycles organosiliciés dioxygénés conduit le plus souvent à des dimères [2]. Il a été montré que la dimérisation était un processus réversible, qui intervenait au niveau des produits [15-17].

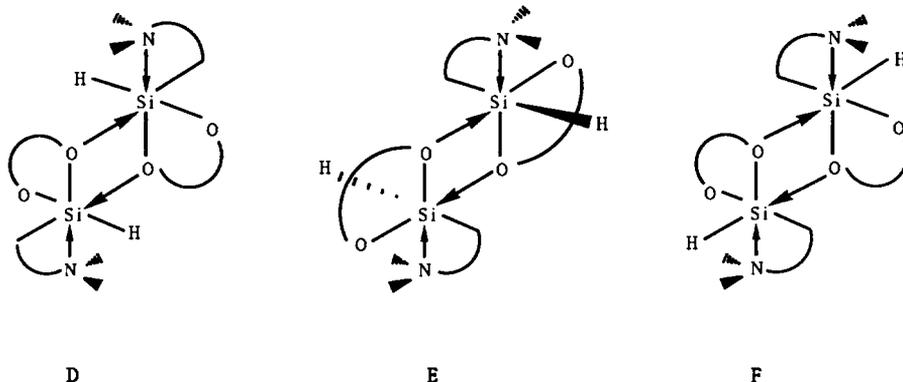


Le mécanisme proposé suppose le passage par deux molécules siliciées, dans lesquelles le silicium est à l'état de coordinence 5, et qui se réarrangent selon un processus concerté.

Le facteur essentiel qui favorise la structure monomère est l'encombrement stérique, soit au niveau du silicium, soit au niveau du cycle dioxycéné.

L'étude par spectrométrie de masse (en impact électronique 70 eV), des composés pentacoordinés ne permet d'observer que la forme monomère, aussi bien pour les dérivés cycliques à 5 chaînons, que pour les analogues à 6 ou 7 chaînons, comme par exemple, les composés obtenus à partir du biphenol (série c).

En série pinacol, ce résultat est conforme à ce qui est observé avec les composés tétraédriques. Par contre, dans le cas de substituants moins encombrés, tels que le catéchol ou l'acide salicyclique, il est plus difficile d'envisager l'encombrement stérique comme facteur essentiel favorisant la structure monomère.



Plusieurs géométries sont possibles pour la dimérisation, certaines (D,E) ne faisant pas intervenir de gêne stérique. Il nous paraît plus raisonnable de considérer le problème en disant que la forme monomère est privilégiée parce qu'elle est beaucoup plus stable que la forme dimère, ce qui n'est pas le cas pour les composés tétraédriques.

Cette stabilisation de la forme monomère serait due à la conformation bipyramide trigonale (bpt) de la molécule pentacoordinée, qui est la structure favorable des composés cycliques à 5 chaînons [18].

Pour argumenter notre hypothèse, nous avons cherché à mettre en évidence le degré de coordination de l'atome de silicium en fonction de la nature du dérivé oxygéné, et la géométrie préférentielle des silanes bicycliques.

(b) Structures pentacoordinées

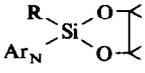
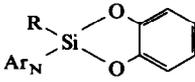
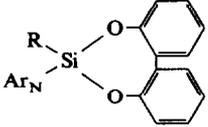
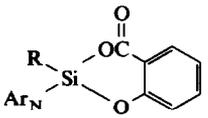
De nombreux exemples ont été décrits, montrant que le groupement aminoaryle est suffisamment chélatant pour former des organosilanes pentacoordinés avec différents groupements fonctionnels [7-9]. En RMN ^{29}Si , le déplacement chimique du signal vers les champs forts est caractéristique d'une telle géométrie, et permet de rendre compte sans ambiguïté du changement de degré de coordination [19].

Dans le Tableau 6, nous avons compilé un certain nombre de valeurs RMN ^{29}Si , pour les différents modèles cycliques obtenus à partir des diols, diphenols ou acides. Les valeurs des composés analogues tétravalents sont également reportées [5]. Le déplacement général des δ ^{29}Si vers les champs forts des composés comportant un groupe diméthylamino-aryle montre bien qu'il y a pentacoordination.

De nombreuses études ont montré l'intérêt de la RMN ^1H pour l'étude des systèmes hypervalents [21,22]. L'examen du spectre à température ambiante apporte

Tableau 6

Comparaison des valeurs RMN ^{29}Si des composés organosiliciés $\text{RAr}_N\text{Si}\Sigma_2$ et $\text{Ph}_2\text{Si}\Sigma_2$

Groupe fonctionnel Σ_2	Organosilane Ar_N				Reference $\text{Ph}_2\text{Si}\Sigma_2$ (ppm)
	Composés pentacoordinés ^a				
	1 (ppm)	2 (ppm)	3 (ppm)	4 (ppm)	
RAr_NSiH_2	-44.60	-47.25	-55.70	-43.50	-33.80
	-45.68	-	-62.44	-37.67	-10.90
	-57.21	-52.10	-	-48.60	-1.37
	-39.33	-41.20	-57.40	-36.90	-19.50
	-68.91	-	-	-60.23	-21.23

^a 1: R = Ph, $\text{Ar}_N = (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 2: R = Np, $\text{Ar}_N = (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 3: R = Ph, $\text{Ar}_N = (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6$; 4: R = Ph, $\text{Ar}_N = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_{10}\text{H}_6$.

des renseignements sur la géométrie de l'espèce pentacoordinée. Si le cycle dioxogéné se trouve en position axiale-équatoriale, les deux méthyles liés à l'azote sont inéquivalents, et doivent donner deux signaux distincts (Tableaux 1, 2, 4). L'étude à température variable de quelques uns de nos modèles montre l'existence de processus stéréodynamiques qui rendent équivalents (ou inéquivalents) les deux méthyles du groupement diméthylamino-aryle (Tableaux 7, 8). L'allure du spectre dépend à la fois de la nature du groupement amino coordonnant 2, 3, 4 ou 5 et du caractère

Tableau 7

 ^1H RMN à température variable de tétraméthyl-4,4,5,5 dioxasilacyclopentanes-1,3,2

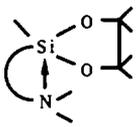
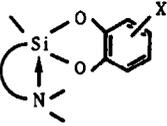
Système	No.	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$			$\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$		
		T_c (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	ΔG^* (kcal/mol)	T_c (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	ΔG^* (kcal/mol)
	2	-40	60	11.0	-77	7	10.8
	3				55	8	17.3
	4	90	60	17.8	63	8	17.8
	5	18	16	14.9	15	13	14.9

Tableau 8

¹H RMN à température variable de benzo-4,5 dioxasilacyclopentènes-1,3,2

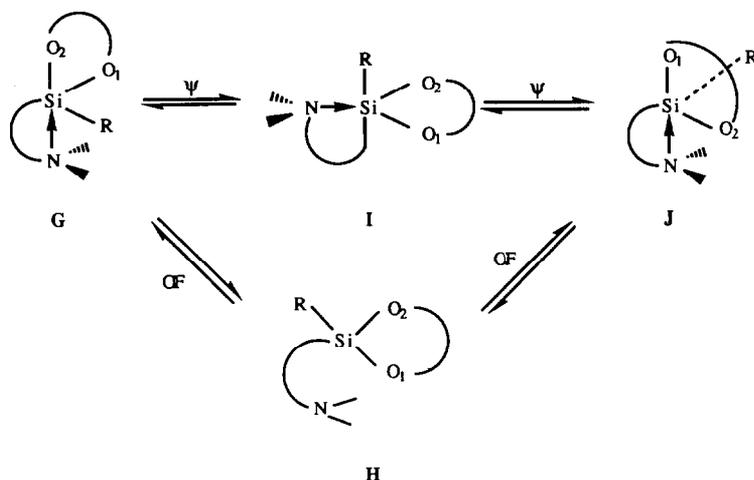
Système	No.	X = H			X = 4-NO ₂			X = 3-OCH ₃		
		T _c (°C)	Δν (Hz)	ΔG [*] (kcal/mol)	T _c (°C)	Δν (Hz)	ΔG [*] (kcal/mol)	T _c (°C)	Δν (Hz)	ΔG [*] (kcal/mol)
	2	7	54	13.7			52	56	16	
	4	50	50	16.0	{ ¹ 75 ² >130	38 10	17.4 >22			
	5				{ ¹ 64 ² 102	30 7	17.0 20.0			

électronique du groupement difonctionnel (pinacol ou catéchol). Expérimentalement, le groupement pinacol représente une deuxième sonde pour étudier les processus stéréodynamiques. A température plus élevée, les méthyles deviennent équivalents deux à deux. L'équivalence des 4 méthyles n'a pu être observée. Par contre, en série catéchol, la présence d'un substituant sur le cycle aromatique permet d'observer deux températures de coalescence pour les méthyles du groupe diméthylamino (Tableau 7).

L'équivalence des deux méthyles liés à l'azote en fonction de la température est explicable de deux façons:

– soit un processus d'isomérisation permutatonnelle (ψ) du type pseudorotation de Berry.

– soit un schéma d'ouverture-fermeture (O/F), permettant la rotation et l'inversion de l'atome d'azote.



L'étude RMN ^1H , avait permis d'évaluer l'énergie libre d'activation de la coupure $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ des composés bifonctionnels acycliques ($\Delta G^\ddagger \approx 8\text{--}12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Le processus d'isomérisation par pseudorotation qui a été mesuré, est du même ordre de grandeur [23].

Dans le cas présent, les valeurs obtenues, $\Delta G^\ddagger \approx 13\text{--}18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, reflètent la rigidité du système. L'isomérisation par pseudorotation suppose le passage par une géométrie dans laquelle le cycle dioxygéné se trouve en position diéquatoriale. L'étude des analogues phosphorés a montré que de telles géométries sont hautement défavorables. La barrière d'inversion, correspondant à mettre le pinacol en position diéquatoriale, représente dans ce cas une énergie supérieure à $22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [24].

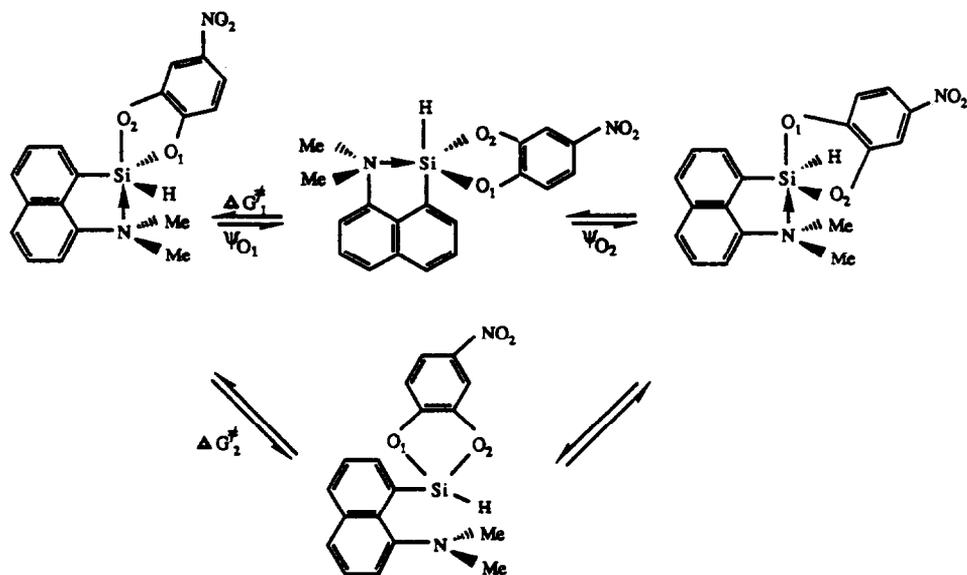
Dans la seconde hypothèse (O/F) d'un processus d'ouverture-fermeture, les $13\text{--}18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ mesurées peuvent correspondre à la différence de stabilité entre le composé à l'état de base, qui serait de structure bipyramide trigonale (bpt), et la forme ouverte tétraédrique.

La géométrie la plus favorable de la bpt correspond à une molécule pentacoordinée, dans laquelle le cycle occupe une position axiale-équatoriale, et le groupement amino est en position axiale. L'angle O_1SiO_2 , dans cette structure, est voisin de

90°. La diminution de la tension de cycle confère une plus grande stabilité au système, gain d'énergie qui est perdu quand on passe à la forme ouverte.

En série pinacol, il est difficile de faire un choix entre les deux processus possibles. Les deux phénomènes ont été observés dans le cas des composés bifonctionnels acycliques. Une étude plus détaillée est actuellement en cours avec les silanes trifonctionnels.

Par contre, le fait d'observer deux températures de coalescence avec les catéchols substitués peut s'interpréter en considérant les deux mécanismes successifs.



La première coalescence correspond à la pseudorotation qui amène le cycle dioxygéné en position diéquatoriale, et place également le groupe diméthylamino dans la même situation ($\Delta G_1^\ddagger \approx 17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dans cette géométrie les deux méthyles sont toujours inéquivalents. Leur équivalence ne se produit qu'avec la deuxième coalescence, correspondant au schéma d'ouverture-fermeture ($\Delta G_2^\ddagger \approx 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) avec rotation et inversion de l'azote.

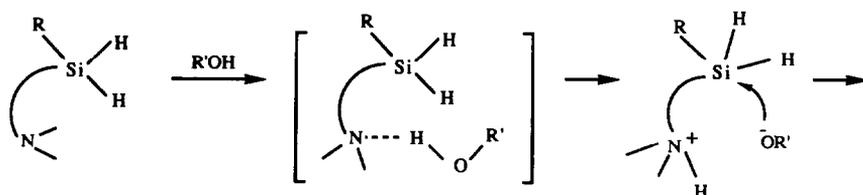
Mécanisme de déhydrocondensation

Dans la réaction de couplage des dihydrosilanes avec les composés bifonctionnels à hydrogène mobile, il faut distinguer les deux étapes. L'étape 1 est une réaction de substitution au silicium, qui va dépendre à la fois du substrat et du réactif bifonctionnel, alors que la réaction de cyclisation (étape 2) dépendra essentiellement de la structure du composé monosubstitué.

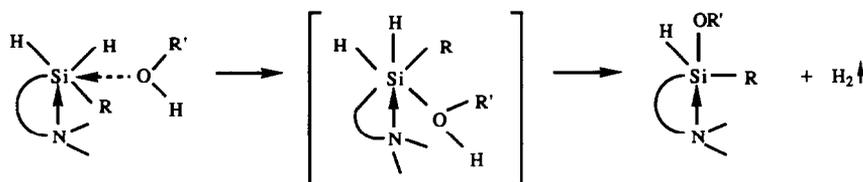
(a) Etape 1

Deux mécanismes peuvent être envisagés dans l'étape 1 :

- soit une catalyse basique,
- soit une activation nucléophile.

Catalyse basique:

forme ouverte

Activation nucléophile:

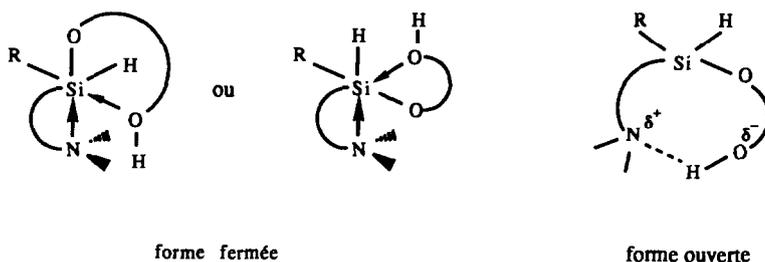
forme fermée

Lukevics et coll. ont décrit la réaction de déhydrocondensation d'arylsilanes avec les alcools en présence d'amines [25]. La pipéridine ($pK_a = 11.21$) est le catalyseur le plus efficace. Les auteurs proposent un processus activé par catalyse générale basique. Nous avons donc tout d'abord examiné la possibilité d'une catalyse externe. Le diphenylsilane en présence de diméthylbenzylamine, diméthylamino-méthyl-naphthalène ou diméthyl-naphtylamine, ne donne pas la réaction d'échange avec les réactifs hydroxylés, dans les mêmes conditions expérimentales. Par contre, si l'on considère la réactivité des substrats siliciés en fonction du groupe chélatant [26], les composés de la série benzylamine **1**, **2** se présentent presque toujours sous la forme d'un équilibre entre le composé ouvert (tétra-valent) et le composé fermé (pentacoordiné). On peut donc envisager dans ce cas une catalyse basique, qui sera d'autant plus favorisée que l'activation sera du type intramoléculaire, d'où un gain d'entropie.

Pour les composés **4**, **5**, de la série diméthyl-naphtylamine, moins réactifs, les études RMN ^1H et ^{29}Si ont montré [22] que l'azote reste coordonné au silicium. La catalyse basique n'est pas favorisée. Il est plus raisonnable d'admettre, pour ces dérivés, une activation nucléophile intramoléculaire de l'azote qui labilise la liaison Si-H.

(b) Réaction de cyclisation (étape 2)

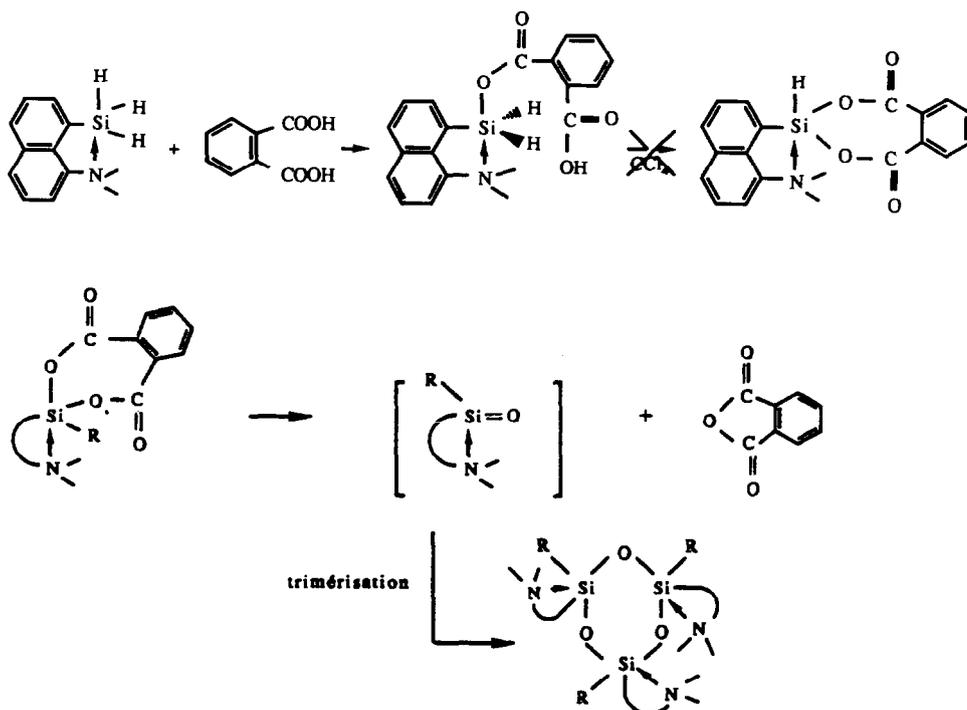
Avec les alcools ou phénols, la déhydrocondensation intramoléculaire est plus rapide que la déhydrocondensation intermoléculaire intervenant dans la première étape, puisqu'il n'a pas été possible de caractériser le produit intermédiaire de monosubstitution. Un tel comportement s'explique par la minimisation d'entropie due à la réaction intramoléculaire.



Les deux types de catalyse sont envisageables. Le processus par activation nucléophile suppose le passage par des espèces, (intermédiaires ou états de transition), hexacoordonnées [27]. Plusieurs exemples de tels composés ont été reportés dans la littérature [28].

Dans le cas des diacides, il est plus raisonnable d'envisager une catalyse générale basique. Les diacides ont un comportement particulier. Avec l'acide phtalique et le silane **5**, nous avons isolé le produit de monosubstitution. L'étape de cyclisation n'est pas favorisée, bien que la molécule soit peu encombrée. Le chauffage prolongé au reflux de CCl_4 pendant 4 jours est sans effet. La distillation conduit au siloxane trimère et à l'anhydride phtalique.

La forme la plus stable du monosilyléster correspond à une géométrie bpt, avec le groupe benzyloxy en position axiale à l'opposé de l'azote et les deux hydrogènes en position équatoriale [29]. Le groupe benzyloxy étant très apicophile [30], la coordination est d'énergie élevée. La réaction de cyclisation ne peut se produire que sur un intermédiaire moins stable, qui sera soit la forme ouverte, soit l'isomère avec le groupement Si-H en position axiale, à l'opposé du groupe amino.



Nous avons signalé dans la partie résultats, qu'avec 1, 3, 4, il se forme surtout l'anhydride phtalique, et le siloxane trimère. La décomposition des diaroyloxysilanes cycliques est plus facile dans le THF que dans CCl_4 . L'ordre de réactivité est celui que nous avons généralement observé dans les réactions de substitution nucléophile avec les mêmes composés siliciés [31], $3 > 1 > 4$. Nous envisageons le passage par la silanone qui trimériserait immédiatement.

En fait le processus de décomposition des silanes bifonctionnels pentacoordinés pour donner des composés de basse coordinence du silicium et des dérivés organiques serait général. Nous l'avons observé également avec les γ -cétoacides [32], les aminosilanes fonctionnalisés [33]. La méthode a été utilisée pour transformer directement les acides en aldéhydes [34]. Le mécanisme de cette décomposition sera décrit ultérieurement.

Partie expérimentale

Généralités

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés, sur un appareil Varian EM 360 Bruker AW 80 ou Varian HA 100 (100 MHz) pour les mesures à température variable; les spectres du silicium et du carbone ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 200 SY ou Bruker SP 250 AC. Les valeurs de glissements chimiques (référence interne TMS) sont exprimées en ppm, les solvants utilisés sont le CDCl_3 , le CCl_4 ou le toluène- d_8 .

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Jeol JMS-DX300 en impact électronique (70 eV).

Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse du CNRS de Lyon-Vernaison.

Les manipulations des substances sensibles à l'humidité ou à l'air, ont été réalisées sous atmosphère d'azote selon la technique de la rampe à vide, dans les solvants anhydres préalablement dégazés.

Préparation du (diméthylaminométhyl-2 phényl)-1 phénylsilane 1. A 67 g (0,5 mole) de *N,N*-diméthylbenzylamine dilués dans 300 ml d'éther anhydre, on ajoute, goutte à goutte, 200 ml (0,5 mole) de *n*BuLi (2,5 M dans l'hexane). Après 48 heures d'agitation à température ambiante, le lithien jaune pâle est additionné goutte à goutte à 0 °C, par l'intermédiaire d'une canule sur 54 g (0,5 mole) de phénylsilane dilué dans 200 ml d'éther anhydre. Après 48 heures d'agitation à température ambiante, on filtre la solution blanchâtre sur célite afin de retenir l'hydrure de lithium formé au cours de la réaction. On chasse l'éther, et on distille sous vide. On obtient 82 g de (diméthylaminométhyl-2 phényl)-1 phénylsilane **1**. Eb: 115/0,05 mmHg; Rdt: 68%. Analyse trouvée: C, 74,78; H, 7,83; N, 5,63; Si, 11,63. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NSi}$ calc: C, 74,63; H, 7,93; N, 5,80; Si, 11,64%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,00 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,45 (s, 2H, CH_2); 4,84 (s, 2H, SiH_2); 7,00–7,80 (m, 9H, Ar-H), ^{13}C RMN (CDCl_3): δ 44,3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 64,15 (CH_2); 127,1–146,7 (Ar-C). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -44,60 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 210$ Hz. Masse (m/e): 240 ($M - 1$) $^+$.

Préparation du (diméthylamino-8-naphtyl)-1 silane 5. A 11,4 g de LiAlH_4 dans 100 ml d'éther (0,3 mole) refroidi à 0 °C, on ajoute goutte à goutte 93 g de (diméthylamino-8 naphtyl)-1 triéthoxysilane [9] dissous dans 100 ml d'éther (0,28 mole). On laisse agiter à température ambiante. Après 24 heures, le mélange est laissé au reflux pendant 1 heure, avant de filtrer la solution sur célite. L'éther est

chassé sous vide, le précipité est recristallisé dans le pentane. On obtient 47 g de (diméthylamino-8 naphthyl)-1 silane **5** (Rdt: 83%). m.p: 41 °C. Analyse trouvée: C, 71,76; H, 7,45; N, 6,73; Si, 13,79. C₁₂H₁₅NSi calc: C, 71,64; H, 7,46; N, 6,97; Si, 13,90%. ¹H RMN (CDCl₃): δ 2,52 (s, 6H, N(CH₃)₂); 4,50 (s, 3H, SiH₃); 7,10–8,00 (m, 6H, Ar–H). ¹³C RMN: δ 47,21 (s, N(CH₃)₂); 119,22–138,64 (m, Ar–C); 151,32 (Si–Ar). ²⁹Si RMN (CDCl₃): δ –67,34 J(¹H–²⁹Si) = 199 Hz(q). Masse (m/e): 200[(M – 1)⁺. 54], 185(58), 170(12).

Réactions des hydrosilanes pentacoordinés avec les diols

Méthode A. A titre d'exemple: Préparation du tétraméthyl-4,4,5,5 (diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (1a). A 0,59 g (5 mmoles) de pinacol dissous dans 3 ml de CCl₄, on ajoute 1,2 g (5 mmoles) de silane **1** dilué dans 3 ml de CCl₄. Ce mélange est laissé au reflux sous agitation pendant 15 heures, le solvant est ensuite chassé sous vide. Le produit **1a** est obtenu avec 87% de rendement. ¹H RMN (CDCl₃): δ 1,19, 1,28 (2s, 12H, OC(CH₃)₂C(CH₃)₂O); 1,98 (s, 6 H, N(CH₃)₂); 3,28 (s, 2 H, NCH₂Ph); 6,94–8,19 (m, 9H, Ar–H). ¹³C RMN (CDCl₃): δ 26,39, 26,64 (2s, OC(CH₃)₂C(CH₃)₂O); 45,99 (s, N(CH₃)₂); 62,89 (s, NCH₂Ph); 79,10 (s, Si–O–C); 127,93–145,41 (m, Ar). ²⁹Si RMN (CDCl₃): δ –45,68. Masse (m/e): 355(12), 340(23), 297(35), 282(47), 262(100), 239(80).

Méthode B. A titre d'exemple: Préparation du diméthyl-4,5 (diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (1a'). A 0,18 g (2 mmoles) de butanediol-2,3-méso on ajoute 0,48 g (2 mmoles) de silane **1** dilué dans 5 ml de CH₂Cl₂. Le solvant est évaporé sous vide. Le mélange est chauffé à 70 °C. Après 48 h d'agitation, le produit **1a'** est obtenu avec 71% de rendement. ¹H RMN (CDCl₃): δ 1,09, 1,15 (2s, 6 H, OCHCCH₃CHCH₃); 2,00 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3,30 (s, 2H, NCH₂Ph); 4,20 (m, 2H, OCHCH₃CHCH₃O); 7,32–7,68 (m, 9H, Ar–H). Masse (m/e): 327(5), 312(18), 283(24), 268(78), 234(100), 105(23), 91(21).

Tous les dioxasilacyclopentanes-1,3,2 ont été préparés de façon identique. Les conditions opératoires et les rendements sont reportés dans le Tableau 1. Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Tétraméthyl-4,4,5,5 (diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 naphthyl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (**2a**). ¹H RMN (CDCl₃): δ 1,10, 1,21 (2s, 12H, OC(CH₃)₂C(CH₃)₂O); 1,75 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3,14 (s, 2H, NCH₂Ph); 6,80–8,00 (m, 11 H, Ar–H). Masse (m/e): 405 (M⁺).

Tétraméthyl-4,4,5,5 (diméthylaminométhyl-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (**3a**). ¹H RMN (CDCl₃): δ 0,80–1,38 (4s, 12H, OC(CH₃)₂C(CH₃)₂O); 1,78 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3,12–3,35 (d, 1H, NCH₂Ar); 5,10–5,30 (d, 1H, NCH₂Ar); 7,12–8,70 (m, 11H, Ar–H). ²⁹Si RMN (CDCl₃): δ –62,44. Masse (m/e): 405(7), 390(22), 347(7), 332(67), 312(77), 290(53), 184(100).

Diméthyl-4,5 (diméthylaminométhyl-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (**3a'**). ¹H RMN (CDCl₃): δ 1,00–1,42 (2d, 6H, OCHCH₃CHCH₃O); 1,75, 1,90 (2s, 6H, N(CH₃)₂); 3,50–4,20 (m, 4H, OCHCH₃CHCH₃O, NCH₂Ar); 6,80–8,70 (m, 11H, Ar–H). Masse (m/e): 377(5), 362(38), 318(63), 284(97), 184(100).

Tétraméthyl-4,4,5,5 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (**4a**). ¹H RMN (CDCl₃): δ 1,32–1,50 (3s, 12H, OC(CH₃)₂C(CH₃)₂O); 1,92, 2,60 (2s, 6H, N(CH₃)₂); 7,08–8,56 (m, 11H, Ar–H). ²⁹Si RMN (CDCl₃): δ –37,67. Masse (m/e): 391(58), 376(17), 333(65), 318(78), 275(100), 260(90), 170(38).

Diméthyl-4,5 (diméthylamino-8 naphtyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (4a'). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,10–1,40 (2d, 6H, $\text{OCHCH}_3\text{CHCH}_3\text{O}$); 2,10, 2,78 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,20–3,40 (m, 1H, $\text{OCHCH}_3\text{CHCH}_3$); 4,20–4,60 (m, 1H, $\text{OCHCH}_3\text{CHCH}_3\text{O}$); 6,80–8,40 (m, 11H, Ar-H). Masse (m/e): 363(73), 348(7), 319(100), 170(98).

Tétraméthyl-4,4,5,5 (diméthylamino-8 naphtyl)-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (5a). m.p. 95–97° C. Analyse trouvée: C, 68,61; H, 8,25; N, 4,27; Si, 8,90. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ calc.: C, 68,53; H, 7,99; N, 4,44; Si, 8,90%. ^1H RMN (CCl_4): δ 1,10, 1,80 (2s, 12H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$); 2,70 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,0 (s, 1H, Si-H); 7,20–8,40 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C RMN (toluène- d_8): δ 25,82–26,58 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$); 47,79–49,60 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 78,80 (C-O), 116,92–137,20 (Ar), 150–178 (Ar-Si). ^{29}Si (CDCl_3): δ -53,12 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 282$ Hz. Masse (m/e): 315(12), 300(14), 257(72), 199(100), 184(40), 169(12).

Diméthyl-4,5 (diméthylamino-8 naphtyl)-2 dioxasilacyclopentane-1,3,2 (5a'). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,06–1,28 (2d, 6H, $\text{OCHCH}_3\text{CHCH}_3$); 2,58, 2,80 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,48 (s, 1H, Si-H); 4,52–5,40 (m, 2H, $\text{OCHCH}_3\text{CHCH}_3\text{O}$); 7,20–8,25 (m, 6H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -49,53 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 284$ Hz; -50,26 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 278$ Hz. Masse (m/e): 287(35), 271(23), 243(100), 199(10), 170(22).

Réaction des hydrosilanes pentacoordinés avec le catéchol et ses analogues

Les modes opératoires sont identiques à ceux du Tableau 1 en utilisant le catéchol et ses analogues comme composés de départ; les conditions de réaction et les rendements sont précisés dans le Tableau 2.

Benzo-4,5 (diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (1b). ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,30 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,50 (s, 2 H, NCH_2Ph); 6,52–8,30 (m, 13 H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -57,21. Masse (m/e): 347(38), 303(7), 270(28), 254(60), 55(100).

Dibenzo-4,5,6,7 (diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 phényl-2 dioxasilacycloheptadiène-1,3,2 (1c). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,80 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,58 (s, 2H, NCH_2Ph); 6,62–8,34 (m, 17H, Ar-H). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ 45,75 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 63,84 (NCH_2Ph), 116,30–146,65 (Ar), 153,60–155,44 (Ar-C-Si). ^{29}Si (CDCl_3): δ -39,33. Masse (m/e): 423(17), 408(6), 330(58), 55(100).

Benzo-4,5 (diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 naphtyl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (2b). ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,20 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,52 (s, 2H, NCH_2Ph); 6,80–8,20 (m, 15H, Ar-H). Masse (m/e): 397 (M^+). (Diméthylaminométhyl-2 phényl)-1 naphtylbiphénoxysilane (2c). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,7 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,6 (s, 2H, NCH_2Ph); 5,0 (s, 1H, Si-H); 6,3–8,3 (m, 19H, Ar-H). Masse (m/e): 475 (M^+ , 100).

Benzo-4,5 (diméthylaminométhyl)-8 naphtyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (3b). ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,60 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,88 (m, 2H, NCH_2Ar); 6,72–8,80 (m, 15H, Ar-H). Masse (m/e): 397(75), 320(25), 304(85), 213(40), 184(100), 55(38).

Dibenzo-4,5,6,7 (diméthylaminométhyl-8 naphtyl)-2 phényl-2 dioxasilacycloheptadiène-1,3,2 (3c). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,75 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,42 (s, 2H, NCH_2Ar); 6,55–9,04 (m, 19H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -57,94. Masse (m/e): 473(18); 458(10), 396(14), 380(53), 289(36), 184(100), 55(68).

Benzo-4,5 (diméthylamino-8 naphtyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (4b). ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,18, 2,68 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6,88–8,52 (m, 15H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -48,64. Masse (m/e): 383(64), 306(100), 291(57), 170(41).

(Méthoxy-3')benzo-4,5 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (**4b'**). $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,30, 2,78 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,85 (s, 3H, OCH_3); 6,40–8,48 (m, 14H, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ – 45,79, – 47,41. Masse (m/e): 413(85), 387(7), 338(100), 321(50), 170(41).

(Nitro-4')benzo-4,5 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (**4b''**). $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,40, 2,84 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6,58–8,34 (m, 14H, Ar–H). Masse (m/e): 428(49); 351(100), 336(44), 290(11), 170(5).

(t-Butyl-3',5')benzo-4,5 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (**4b'''**). $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 1,34, 1,50 (2s, 18H, CH_3); 2,30, 2,82 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6,60–8,40 (m, 13H, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ – 46,23.

Dibenzo-4,5,6,7 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 phényl-2 dioxasilacycloheptadiène-1,3,2 (**4c**). $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,30 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6,52–8,72 (m, 19H, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ – 36,93. Masse (m/e): 459(62), 382(47), 367(23), 289(11), 170(100).

Benzo-4,5 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (**5b**). Analyse trouvée: C, 69,64; H, 5,48; N, 4,52; O, 10,38; Si, 10,08. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$ calc.: C, 70,35; H, 5,53; N, 4,62; O, 10,40; Si, 9,12%. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,40, 2,50 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,69 (s, 1H, Si–H); 6,60–8,20 (m, 10H, Ar–H). ^{29}Si (CDCl_3): δ – 53,38 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 294$ Hz. Masse (m/e): 307(100), 291(64), 277(12), 200(7), 170(34).

(Nitro-4')benzo-4,5 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 dioxasilacyclopentène-1,3,2 (**5b''**). $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,80, 3,10 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,60 (s, 1H, Si–H), 6,90–8,15 (m, 9H, Ar–H). Masse (m/e): 352(100), 336(81), 290(26), 171(6).

Dibenzo-4,5,6,7 (diméthylamino-8 naphthyl)-2 dioxasilacycloheptadiène-1,3,2 (**5c**). m.p. 182–184 °C. Analyse trouvée: C, 74,91; H, 5,52; N, 3,68; Si, 7,49. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ calc.: C, 75,16; H, 5,48; N, 3,65; Si, 7,32%. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,76 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,23 (s, 1H, Si–H); 6,69–8,36 (m, 14H, Ar–H). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3): δ 48,57 (NCH_3); 117,35–148,16 (Ar–C). 149, (Ar–Si), 154,00 (Ar–O–Si). ^{29}Si (CDCl_3): δ – 50,12 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 305$ Hz. Masse (m/e): 383(100), 367(32), 213(5), 170(27).

Réaction avec les diacides

Réaction du silane 1 avec l'acide phtalique. 1,2 g de silane **1** (5 mmoles) et 0,83 g d'acide phtalique (5 mmoles) sont mélangés dans 5 ml de CCl_4 . Ce mélange est laissé sous agitation au reflux pendant 48 h; un léger précipité apparaît. Après filtration, la solution est analysée. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 1,75–1,82 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,34–3,62 (m, 2H, NCH_2Ph); 7,12–8,35 (m, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ – 42,97 (m), – 44,59–45,32 (m). Masse (m/e): $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_3$, 765 (M^+); $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$, 148 (M^+).

Le signal à – 44,59–45,32 ppm correspond au siloxane trimère (65%) (comparaison avec le dérivé authentique). Le deuxième signal, à – 42,97 ppm correspond à un produit non identifié (35%). Le même composé est obtenu dans la réaction du silane **1** avec l'anhydride phtalique. Par spectrométrie de masse on identifie uniquement le siloxane trimère et l'anhydride phtalique: m/e $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_3$, 765 (M^+); $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$, 148 (M^+).

Si la réaction est effectuée dans le THF, à la température ambiante pendant 1 heure, il se forme le composé monosubstitué **1d**, le siloxane trimère et l'anhydride

phtalique. Les produits sont identifiés par ^{29}Si RMN et par le spectre de masse. ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -40,32$ $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 255$ Hz(d).

Réaction du silane 3 avec l'acide phtalique. 1,2 g de silane 3 [9] (4,1 mmoles) et 0,68 g d'acide phtalique (4,1 mmoles) sont mélangés dans 5 ml de CCl_4 . Ce mélange est laissé au reflux et sous agitation pendant 40 heures. Le mélange contient le siloxane trimère, l'anhydride phtalique et des traces d'acide. ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,70 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,80–4,20 (m, 2H, NCH_2Ar); 6,78–8,90 (m, 15H, Ar–H). ^{13}C RMN (CDCl_3): 43,86–44,16 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 62,79–63,13 (NCH_2Ar); 124,44–140,51 (Ar–C); 163,15 (COO); 171,41 (COOH). ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -43,86$, $-46,70$, $-47,70$ (m). Masse (m/e): $\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_3$, 915 (M^+); $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$, 148 (M^+).

Réaction du silane 4 avec l'acide phtalique. 1,2 g de silane 4 [9] (4,3 mmoles) et 0,72 g d'acide phtalique (4,3 mmoles) sont mélangés dans 5 ml de CCl_4 . Ce mélange est laissé au reflux et sous agitation pendant 6 heures. Le mélange est analysé par RMN. Il s'est formé un composé silicié monosubstitué 4d. Après 48 heures, le mélange contient le composé silicié disubstitué 4d', le siloxane trimère et l'anhydride phtalique. Composé silicié monosubstitué 4d: ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,81 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,78 (s, 1H, Si–H); 7,01–8,30 (m, 15H, Ar–H); 13,07 (s, 1H, COOH). ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -44,59$ $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 280$ Hz. Composé silicié disubstitué 4d': ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,90–2,20 (d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,90–8,40 (m, Ar–H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -64,41$. Siloxane trimère: ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -48,04$ – $49,26$ (m). Masse (m/e): 873(92), 704(80), 292(100), 170(67). Anhydride phtalique: Masse (m/e): 148(42), 104(86), 76(100).

Si la réaction est effectuée dans le THF, à la température ambiante, il ne se forme initialement que le composé monosubstitué 4d. Après chauffage à 70°C , pendant 24 heures, il se forme le siloxane trimère et l'anhydride phtalique. Les produits sont identifiés par leur spectre de masse.

Réaction du silane 5 avec l'acide phtalique. 1,0 g de silane 5 (5 mmoles) et 0,83 g d'acide phtalique (5 mmoles) sont mélangés dans CCl_4 . Ce mélange est laissé au reflux sous agitation pendant 48 heures. Le solvant est ensuite chassé. Le composé silicié monosubstitué 5d (75% de rendement) est identifié par ^1H RMN et ^{29}Si RMN. Le spectre de masse correspond à la formation du siloxane trimère et l'anhydride phtalique. ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,30 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,80 (s, 2H, Si–H); 6,92–8,14 (m, 10H, Ar–H); 12,20 (s, 1H, COOH). ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -66,28$ ($J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 268$ Hz(t)). Masse (m/e): $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_3$, 645 (M^+), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$, 148 (M^+).

La même expérience a été effectuée dans le THF à température ambiante. ^1H RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{THF}$): δ 2,42, 2,61 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,0 (s, 2H, Si–H); 7,21–8,20 (m, 10H, Ar–H); 12,30 (s, 1H, COOH). ^{29}Si RMN (CDCl_3): $\delta -66,54$ $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 269$ Hz(tri). ^{13}C RMN: 48,62–49,18 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 117,14–137,69 (m, Ar), 149,30 (s, Ar–SiOOC), 170,72 (s, COOH). Masse (m/e): $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_3$, 645 (M^+); $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Si}$ (produit disubstitué), 363 (M^+)(trace); $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$, 148 (M^+).

Le composé silicié monosubstitué 5d est distillé sous vide au Kugelrohr. L'anhydride phtalique est recueilli à $135^\circ\text{C}/5$ mmHg, et identifié par spectrométrie de masse, (m/e): 148(42), 104(86), 76(100). Le résidu est identifié par ^{29}Si RMN, comme étant le siloxane trimère: $\delta -57,0$, $-60,1$ ppm(m).

Réaction du silane 5 avec l'acide maléique. 1,0 g de silane 5 (5 mmoles) et 0,58 g d'acide maléique (5 mmoles) sont mélangés dans CCl_4 . Ce mélange est laissé au

reflux et sous agitation pendant 24 heures. Le solvant est ensuite chassé. Le composé silicié monosubstitué d'' obtenu avec 68% de rendement est identifié par ^1H RMN et ^{29}Si RMN. Le spectre de masse correspond à la formation du siloxane trimère et l'anhydride maléique. ^1H RMN (CCl_4): δ 2,60, 2,80 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,10 (s, 2H, Si-H); 6,50–6,80 (2s, 2H, $\text{OOCCH}=\text{CHCOO}$); 7,42–8,58 (m, 6H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -66,76 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 268$ Hz(t). Masse (m/e): $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}$, 645 (M^+); $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, 98 (M^+).

Réaction des hydrosilanes pentacoordinés avec l'acide salicyclique et le 2-hydroxyméthylphénol

Les modes opératoires sont identiques à ceux du Tableau 1, en utilisant l'acide salicyclique et le 2-hydroxyméthylphénol comme composés de départ; les conditions de réaction et les rendements sont précisés dans le Tableau 4.

(Diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 phényl-2 sila-2 céto-4 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (1e): ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,15 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,55 (s, 2H, NCH_2Ar); 6,90–8,30 (m, 13H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -68,91. Masse (m/e): 375(19), 360(8), 282(40), 55(100).

(Diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 phényl-2 sila-2 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (1f): ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,80 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,38 (s, 2H, NCH_2Ph); 4,92 (s, 2H, OCH_2Ph); 6,71–8,24 (m, 13H, Ar-H). Masse (m/e): 361(56), 346(7), 268(64), 55(100).

(Diméthylaminométhyl-2 phényl)-2 naphtyl-2 sila-2 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (2f): ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,70 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,40 (s, 2H, NCH_2Ph); 4,80–5,10 (d, 2H, OCH_2Ph); 6,7–8,3 (m, 15H, Ar-H). Masse (m/e): 411 (M^+).

(Diméthylaminométhyl-8 naphtyl)-2 phényl-2 sila-2 céto-4 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (3e): ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,88–2,02 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,39–3,92 (m, 2H, NCH_2Ar); 6,84–8,88 (m, 15H, Ar-H). Masse (m/e): 425(13), 332(100), 184(75).

(Diméthylaminométhyl-8 naphtyl)-2 phényl-2 sila-2 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (3f): ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,8 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,35–4,45 (2d, 2H, NCH_2Ar); 3,80–4,80 (2d, 2H, OCH_2Ph); 6,80–8,80 (m, 15H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -76,90; -76,95. Masse (m/e): 411(16), 396(10), 366(18), 318(82), 184(100).

(Diméthylamino-8 naphtyl)-2 phényl-2 sila-2 céto-4 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (4e): ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,38 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6,58–8,52 (m, 15H, Ar-H). ^{29}Si RMN (CDCl_3): δ -60,23. Masse (m/e): 411(68), 396(7), 334(37), 319(22), 170(100).

(Diméthylamino-8 naphtyl)-2 phényl-2 sila-2 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (4f): ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,13, 2,70 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,80 (s, 2H, OCH_2Ph); 6,85–4,80 (m, 15H, Ar-H). Masse (m/e): 397 (M^+).

(Diméthylamino-8 naphtyl)-2 sila-2 céto-2 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (5e): m.p. 138–141°C. Analyse trouvée: C, 68,66; H, 5,09; N, 4,17; Si, 8,54; $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$, calc.: C, 68,05; H, 5,09; N, 4,17; Si, 8,35%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 2,60, 2,90 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5,34 (s, 1H, Si-H); 6,60–8,34 (m, 10H, Ar-H). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ 47,71, 50,70 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 116,68–138,06 (m, Ar-C); 148,56 (s, Si-C); 64,68 (s, COO). ^{29}Si (CDCl_3): δ -68,14 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 308$ Hz. Masse (m/e): 335(100), 319(61), 214(16), 170(73).

(Diméthylamino-8 naphthyl)-2 sila-2 dioxo-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (**5f**): $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,78–2,88 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,18 (s, 2H, OCH_2Ph); 5,12 (s, 1H, Si–H); 6,82–8,38 (m, 10H, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ –62,58 $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$: 298 Hz. Masse (m/e): 321(100), 306(56), 170(100).

Réactifs trifonctionnels

Réaction du (diméthylaminométhyl-2 phényl)silane 6 avec le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane. 0,50 g de silane **6** (3 mmoles) et 0,36 g de 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane (3 mmoles) sont mélangés dans 6 ml de CH_2Cl_2 . Le solvant est évaporé sous vide. Le mélange est chauffé à 70 °C. Après 48 h d'agitation, le produit de déhydrocondensation (**6g**) est obtenu. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 0,80 (s, 3H, CH_3); 2,2 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,3–3,8 (m, 8H, $(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$, NCH_2); 7,1–8,1 (m, 4H, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ –49,10. Masse (m/e): 279 (M^+).

Réaction du (diméthylaminométhyl-2 phényl)silane 6 avec la triéthanolamine. 0,5 g de silane **6** (3 mmoles) et 0,45 g de triéthanolamine (3 mmoles) sont mélangés dans 6 ml de CH_2Cl_2 ; ce solvant est évaporé. Ce mélange est chauffé à 70 °C. Après 48 h d'agitation, le produit de déhydrocondensation (**6h**) est obtenu. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 2,3 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,8 (t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$); 3,6 (s, 2H, NCH_2Ph); 3,8 (t, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$); 7,0–8,0 (m, 4H, Ar–H). $^{29}\text{Si RMN}$ (CDCl_3): δ –77,80. Masse (m/e): 308 (M^+).

Références

- 1 R.H. Kriebel et C.A. Brukhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2689.
- 2 R. Calas et P. Nicou, *Compt. Rend.*, 249 (1959) 1011.
- 3 M.G. Voronkov, V.P. Davydova et B.N. Dolgov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1958) 698.
- 4 C.L. Frye, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2496.
- 5 R.H. Cragg et R.D. Lane, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 1–71 et références citées.
- 6 R.H. Cragg et R.D. Lane, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 23.
- 7 C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu, M. Poirier et G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) C1.
- 8 R.J.P. Corriu, M. Mazhar, M. Poirier et G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) C5.
- 9 J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo et J.C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 43.
- 10 C.L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1205.
- 11 M.G. Voronkov, V.M. D'yakov et S.V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 1.
- 12 C.L. Frye, G.A. Vincent et W.A. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6805.
- 13 A. Hosomi, H. Hayashida, S. Kohra et Y. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1411.
- 14 J. Boyer, C. Brelière, R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier et G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) C39.
- 15 R.H. Cragg et R.D. Lane, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 25.
- 16 H. Meyer, J. Klein et A. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 323; J.J. Zuckerman, H.J. Emeleus, *ibid.*, 1 (1964) 328.
- 17 R.J.P. Corriu et F. Larcher, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 279 (1974), série C, 1077.
- 18 R.R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.*, 34 (1984) 119.
- 19 B.J. Helmer, R. West, R.J.P. Corriu, M. Poirier, G. Royo et A. de Saxcé, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 295.
- 20 H. Marsmann, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer-Verlag, Berlin, 1981, Vol. 17, p. 229.
- 21 G. van Koten, J.T.B.H. Jatrzebski, J.G. Noltes, W.M.G.F. Pontenagel, J. Kromm et A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5021.
- 22 (a) R.J.P. Corriu, G. Royo et A. de Saxcé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 893; (b) J. Boyer, R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Mazhar, M. Poirier et G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 131.
- 23 R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier et G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) C25.

- 24 R.K. Oram et S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin I.*, (1973) 1300.
- 25 E. Lukevics et M. Dzintara, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 307.
- 26 R.J.P. Corriu, *Pure & Appl. Chem.*, 60 (1988) 99.
- 27 R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reyé, *Tetrahedron*, 39 (1983) 999.
- 28 R.J.P. Corriu et J.C. Young, *Hypervalent Silicon Compounds*, dans S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, Chap. 20, pp. 1241–1288.
- 29 C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu, M. Poirier et G. Royo, *Organometallics*, 5 (1986) 388.
- 30 R.J.P. Corriu, M. Poirier et G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 165.
- 31 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et M. Perrot, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 1271.
- 32 M. Perrot, *Thèse Montpellier*, 1989.
- 33 R.J.P. Corriu, V. Mehta, résultats non publiés.
- 34 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 3941.