

Le dimésitylnéopentylsilène, un silène stable et facile à préparer synthèse et aspects de sa réactivité

G. Delpon-Lacaze, C. de Battisti, C. Couret *

Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, URA 477, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex, France

Received 18 July 1995

Abstract

The dimesitylnéopentylsilene $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\prime}\text{Bu}$ **1** is obtained in almost quantitative yield by reaction of tert-butyllithium with dimesitylvinylfluorosilane **4**; **1** is certainly one of the most easily available stable silenes. In spite of its stability, **1** presents a high reactivity in the field of classical chemistry of organometallic alkenes such as addition or cycloaddition reactions and, in some cases, an original behaviour of ene-reagent (towards benzaldehyde) and both ene- and enophilic-reagent (towards acetophenone).

Keywords: Silene; Addition; Cycloaddition; Ene-reaction; Synthesis

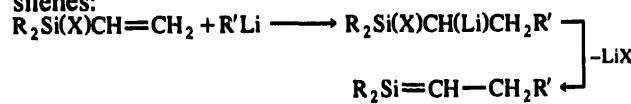
1. Introduction

L'étude des éléments du Groupe 14 (silicium, germanium, étain) dans un bas degré de coordination connaît un vif intérêt depuis une quinzaine d'années [1]. Dans ce domaine, les alcènes organométalliques $\text{R}_2\text{M}=\text{CR}'_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) ont été tout particulièrement étudiés sous leur aspect fondamental. Cependant ces composés, notamment les silènes, devraient devenir des synthons efficaces en chimie organique et organométallique; pour cela il est nécessaire de disposer de silènes stables, réactifs et faciles à préparer en bonne quantité. Le dimésitylnéopentylsilène $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\prime}\text{Bu}$ **1**, qui est certainement le silène stable le plus facile à synthétiser, présente toutes ces caractéristiques.

Dans ce mémoire nous présentons, après une récente communication préliminaire [2], sa synthèse et quelques aspects de sa réactivité.

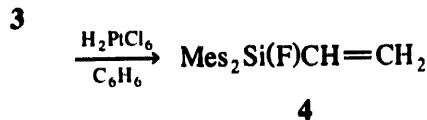
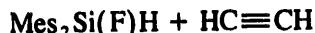
2. Résultats et discussion

La réaction d'addition-élimination réalisée à partir d'un organolithien et d'un vinylhalogénosilane constitue certainement la voie d'accès la plus commode aux silènes:



Depuis la première réaction de ce type décrite par Jones et Lim en 1977 et qui conduit, sans aucun doute, au diméthylnéopentylsilène instable $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\prime}\text{Bu}]$ [3], plusieurs autres néopentylsilènes transitoires $[\text{RR}'\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\prime}\text{Bu}]$ ont été synthétisés, successivement par Jones et Lee [4a], Auner et al. [4b], Lee et al. [4c], Grobe et Zierner [4d] et nous-mêmes [4e]. Malgré l'utilisation de substituants de plus en plus encombrants, tous ces silènes sont instables à la température ambiante et conduisent aux 1,3-disilacyclobutanes dimères.

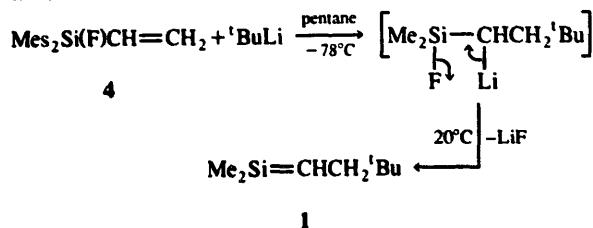
Comme nous l'avons mentionné dans la communication préliminaire [2], le dimésitylnéopentylsilène **1** est le premier néopentylsilène stable. Le précurseur de **1** est le dimésitylvinylfluorosilane **4** qui nécessite la préparation préalable du diméthylfluorosilane **3** par une synthèse "one pot" à partir du trichlorosilane et mettant en jeu intermédiairement le dimesitylchlorosilane **2** [5]. **4** est ensuite obtenu par une réaction d'hydrosilylation, effectuée dans le benzène, entre **3** et l'acétylène, catalysée par l'acide hexachloroplatinique (solution 0.25 M dans le THF):



Le rendement de cette dernière réaction est élevé (> 95%). **1** est ensuite obtenu facilement et quasi quan-

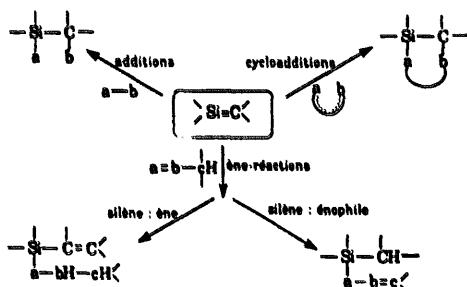
* Corresponding author.

titativement par addition d'une quantité équimolaire de tert-butyllithium à 4 dans le pentane à -78°C. L'élimination intramoléculaire de fluorure de lithium a lieu après quelques minutes d'agitation à la température ambiante:



Le silène 1 peut être isolé sous la forme de cristaux jaunes par cristallisation dans le pentane à -20°C; malgré de nombreuses tentatives il n'a pas été possible d'obtenir des monocrystaux de 1 et d'étudier sa structure par diffraction de RX. 1 a été toutefois totalement caractérisé par analyse de RMN, par spectrométrie de masse et par analyse élémentaire. En RMN ¹H on observe, comme attendu, le signal triplet du proton éthylénique à 5.52 ppm; en RMN ¹³C le signal caractéristique du carbone éthylénique apparaît à 110.4 ppm tandis qu'en RMN ²⁹Si le signal à champ faible (+77.6 ppm) est en parfait accord avec un atome de silicium hybridé sp². On peut signaler également qu'une solution jaune intense de dimésitylnéopentylsilène 1 peut être conservée pendant plusieurs semaines en atmosphère inerte: elle peut-être dosée et utilisée avec la même commodité qu'un organolithien ou qu'un réactif de Grignard.

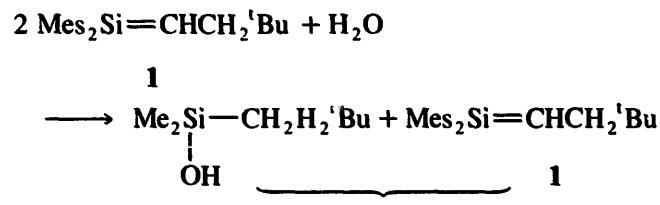
L'étonnante stabilité de 1 facilite l'étude de sa réactivité. Comme la plupart des alcènes organométalliques, le dimésitylnéopentylsilène présente une réactivité très largement supérieure à celle des alcènes; les réactions sont généralement rapides et souvent quantitatives. On peut résumer le comportement de 1 par le schéma suivant:



2.1. Réactions d'addition

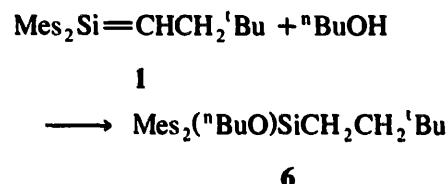
L'eau et les alcools tels que le n-butanol s'additionnent facilement au silène selon un processus débutant probablement par l'attaque nucléophile d'une paire libre

de l'oxygène sur le silicium suivie de la fixation de l'atome d'hydrogène sur le carbone. L'addition lente d'un demi-équivalent d'eau à 1 conduit exclusivement au disiloxane 5, le silanol formé initialement réagissant sur le silène n'ayant pas encore réagi:



En RMN ¹H et ¹³C, 5 présente des signaux larges caractéristiques d'une structure de siloxane encombré.

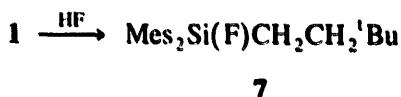
L'addition d'une quantité équimolaire de n-butanol provoque la décoloration rapide de 1 et conduit exclusivement au dimésitylnéohexyln-butoxysilane 6:



La nette polarité de la double liaison Si^{δ+}=C^{δ-} et la grande affinité du silicium pour l'oxygène peuvent s'expliquer la régiosélectivité de l'addition.

Cette dernière réaction avec le n-butanol peut être utilisée pour doser les solutions de 1.

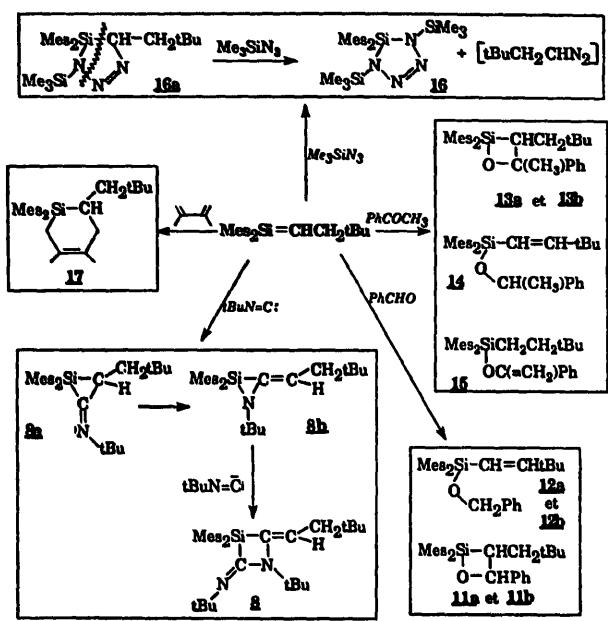
Un acide minéral tel que l'acide fluorhydrique (la réaction est effectuée avec une solution 70/30 d'acide fluorhydrique dans la pyridine) conduit à l'adduit 7 selon un mécanisme vraisemblablement similaire aux réactions précédentes, c'est-à-dire attaque nucléophile initiale du fluor sur le silicium:



2.2. Réactions de cycloaddition

Les alcènes organométalliques sont connus pour donner avec de nombreux composés insaturés des réactions de cycloaddition nucléophiles généralement faciles. La participation d'une paire libre de l'hétéroatome du réactif dans les réactions des silènes avec les isonitriles, les aldéhydes, les cétones et les azotures semble probable [1, M = Si]; les produits peuvent être considérés respectivement comme le résultat de cycloadditions [2+1], [2+2] ou [2+3]. Plusieurs cycloadditions [2+4] peu-

Tableau 1



vent procède selon des processus péricycliques de façon assez semblable aux hydrocarbures; la réaction de Diels–Alder entre un silène et un diène en est l'exemple le plus représentatif.

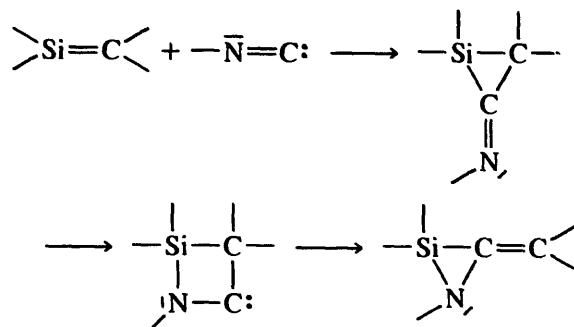
Nous avons tenté de réaliser au moins un exemple de chaque type de cycloaddition en étudiant la réactivité de **1** vis à vis, successivement de l'isocyanure de tert-butyle, du benzaldehyde et de l'acétophénone, de l'azoture de triméthylsilyle et du 2,3-diméthylbutadiène. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

Afin de montrer l'aptitude du dimésitylnéopentylsilène à donner des cycloadditions [2 + 1] nous l'avons confronté au tert-butylisonitrile. En fait, au lieu du silirane attendu **8a**, nous avons observé la formation de la silazétidine **8**. Ce résultat, qui peut être rapproché de ceux de Brook et al. obtenus à partir d'un autre silène [6], peut s'expliquer de la façon suivante: le silirane **8a** initialement formé subirait un rapide réarrangement conduisant à la silaaziridine **8b**; la formation de **8** résulterait ensuite de l'insertion d'une deuxième molécule de tert-butylisonitrile dans la liaison silicium-azote de **8b** (Tableau 1).

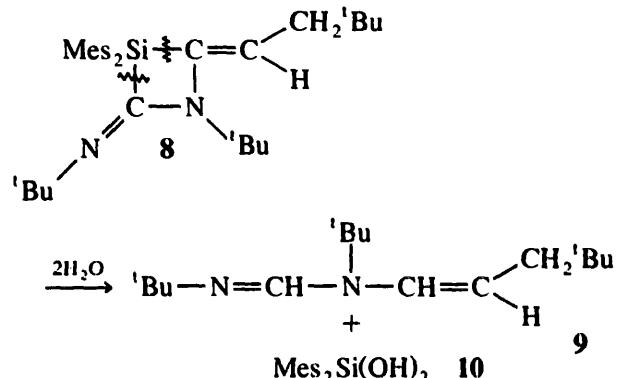
Une étude théorique récente concernant le mécanisme de la cycloaddition réalisée entre les molécules modèles $\text{H}-\text{N}=\text{C:}$ et $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ [7] conclut que la forme silaaziridine possédant une liaison $\text{C}=\text{C}$ exocyclique est la forme la plus stable, ce qui est en accord avec notre résultat et d'autres observations expérimentales [6].

Par ailleurs la réaction, procède par un mécanisme concerté mais asynchrone et conduirait initialement à la siliranimine; la transformation de la siliranimine en

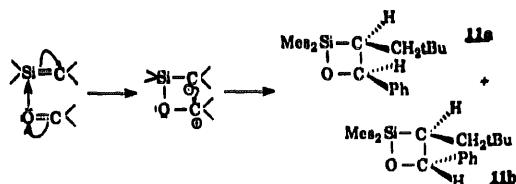
silaziridine plus stable aurait lieu ensuite par l'intermédiaire d'un carbène cyclique à 4 chaînons:



8 est un composé très sensible à l'air; son hydrolyse conduit à **9** et au dimésitylsilanediol **10** qui ont été caractérisés par une analyse RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si (pour **10**) (cf. partie expérimentale):



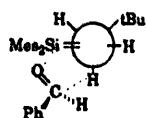
L'étude de la réactivité de **1** vis à vis de dérivés carbonylés tels que le benzaldéhyde ou la benzophénone présente un intérêt particulier en raison de la diversité des réactions possibles. C'est ainsi que le benzaldéhyde réagit avec **1** pour donner la cycloaddition [2 + 2] attendue conduisant aux silaoxétanes diastéréoisomères **11a** et **11b**. La cycloaddition [2 + 2] entre le silène et l'aldéhyde n'est pas un processus péricyclique et de fait n'est pas interdite par les règles de symétrie. Il est en effet probable qu'il s'agisse d'un mécanisme en deux étapes débutant par l'attaque nucléophile de l'oxygène du groupement carbonyle sur l'atome de silicium:



Comme attendu les deux diastéréoisomères sont obtenus; **11a** est défavorisé par la gêne stérique due à la position *cis* du phényle et du néopentyle et de ce fait **11b** est le diastéréoisomère majoritaire (65%). **11a** et

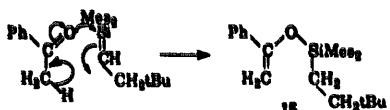
11b sont différenciés en particulier en RMN ^1H par les constantes de couplage $^3J(\text{HH})$ des protons juxtacycliques: $^3J(\text{HH}) \text{ cis} \approx 0 \text{ Hz}$ (**11a**) et $^3J(\text{HH}) \text{ trans} = 7.7 \text{ Hz}$ (**11b**).

A côté de la cycloaddition [2 + 2] (75%), **1** donne aussi avec le benzaldéhyde une ène-réaction (25%) conduisant à **12**; **1** présente en effet l'originalité de posséder un carbone fonctionnel peu encombré et deux hydrogènes allyliques lui conférant de bonnes propriétés de ène. Cette ène-réaction conduit aux deux vinyl-alkoxysilanes isomères **12a** et **12b**; l'isomère E (**12b**) est majoritaire (~ 95%) ce qui peut là-aussi s'expliquer par des considérations stériques, les groupements tert-butyle et Mes₂Si adoptant préférentiellement une position anti dans l'état de transition:



La réaction de **1** avec l'acétophénone apparaît quelque peu différente de celle décrite avec le benzaldéhyde puisque outre la cycloaddition [2 + 2] (formation de **13a** et **13b**) et l'ène-réaction dans laquelle le silène joue comme précédemment le rôle de ène (formation de **E-14**) une ène-réaction nucléophile dans laquelle le silène joue le rôle d'énophile (formation de **15**) est également observée (Tableau 1).

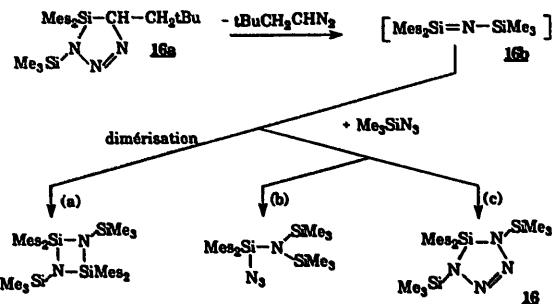
Cette dernière réaction est là-aussi vraisemblablement initiée par une attaque nucléophile de l'oxygène sur l'atome de silicium sp² du silène mais elle peut aussi être formulée comme une réaction péricyclique:



Les azotures sont parmi les dipôles 1–3 les plus utilisés; cependant l'addition de l'azoture de triméthylsilyle au dimesitylnéopentylsilène ne conduit pas au cycloadduit **16a** attendu mais au silatétrazole **16**. Ce résultat n'est pas surprenant quand on connaît la faible stabilité de structures analogues à **16a** qui ont été largement étudiées par Wiberg et al. [8].

La formation de **16** peut être expliquée par la décomposition de **16a** qui conduirait au néopentyldiazométhane et à la N-(triméthylsilyl)dimésitylsilanamine **16b**; **16b** pourrait ensuite suivre l'une des 3 voies (a, b ou c) mentionnées dans le Tableau 2. La voie c semble la plus probable, **16b** réagissant, dès sa formation, avec une deuxième mole d'azoture de triméthylsilyle pour conduire à **16** par une cycloaddition [2 + 3]:

Tableau 2



La cycloaddition [2 + 4] réalisée entre **1** et le 2,3-diméthylbutadiène conduit au 4-silacyclohexène **17** attendu par une réaction classique de type Diels–Alder et n'appelle pas de commentaire particulier (cf. Tableau 1).

2.3. Conclusion

Le dimésitylnéopentylsilène **1** est, parmi les silènes stables, l'un des plus faciles à préparer en grande quantité et sans difficulté particulière. Malgré sa remarquable stabilité il offre, à l'image des silènes moins encombrés, une large palette de réactions classiques de la chimie des alcènes organométalliques: additions, cycloadditions et ène-réactions. Parmi toutes les réactions, on peut faire ressortir son comportement original vis-à-vis des dérivés carbonylés, avec lesquels il présente un étonnante versatilité; en effet à côté de cycloadditions [2 + 2] classiques, il donne des ène-réactions dans lesquelles il peut jouer le rôle d'ène ou d'énophile suivant la nature du réactif carbonylé, ène avec un aldéhyde non énolisable tel que le benzaldéhyde, à la fois ène et énophile avec une cétone énolisable comme l'acétophénone.

En raison de la commodité de sa synthèse, de sa stabilité et de sa haute réactivité, le dimésitylnéopentylsilène présente un très fort potentiel synthétique en chimie organique et organométallique.

3. Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été effectuées sous rampe à vide, en utilisant des solvants dégazés et fraîchement distillés sur sodium/benzophénone.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur spectromètre Bruker AC 80 à 80.13 MHz, ainsi que les spectres du ^{19}F à 75.47 MHz. Le spectre de RMN ^1H du composé **1** a été enregistré sur spectromètre Bruker AC 200 à 200.13 MHz. Les spectres de RMN ^{13}C et ^{29}Si ont été effectués sur spectromètre Bruker AC 200

avec une fréquence respective de 50.32 et 39.76 MHz. Le solvant deutérié utilisé pour tous les spectres de RMN est CDCl_3 . Les spectres de masse ont été réalisés sur spectromètre Hewlett Packard MS 5989 couplé à un chromatographe GC 5890 sous impact électronique à 70 eV. L'analyse chromatographique en phase vapeur a été réalisée sur le chromatographe Hewlett Packard 5890. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed. Les spectres IR ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer 1600 à transformée de Fourier. Les analyses élémentaires ont été faites par le service de microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (France).

3.1. Synthèse du dimésitylchlorosilane 2 [5]

Une solution de bromure de mésitylmagnésium (préparée à partir de 100 g (502 mmol) de bromure de mésityle, de 18,3 g de tournure de magnésium et 150 ml de THF sec) est ajoutée à une solution de trichlorosilane (237 mmol) dans 50 ml d'éther. L'addition du bromure de mésitylmagnésium étant exothermique, elle est réalisée à 0°C sous agitation magnétique. Lorsque l'addition est terminée, 200 ml de THF sont rajoutés à la solution qui est portée au reflux des solvants pendant 1 h 30 min. Les solvants sont alors évaporés sous pression réduite. Le solide obtenu est repris au pentane. Deux phases apparaissent: la phase solide des sels de magnésium et la phase organique surnageante contenant le dimésitylchlorosilane 2 dont une fraction est analysée après évaporation du solvant.

2. RMN ^1H : 2.30 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.45 (s, 12H, o-Me, Mes), 6.16 (s, 1H, Si-H), 6.85 (s, 4H, H_{arom} , Mes).

RMN ^{13}C : 21.5 (p-Me, Mes), 23.4 (o-Me, Mes), 128.5 (i-C, Mes), 129.8 (m-C, Mes), 140.9 (p-C, Mes), 144.6 (o-C, Mes).

RMN ^{29}Si : -18.9.

Spectre de masse: 302 (M^+ , 42), 287 (M-Me, 66), 267 (Mes_2SiH , 16), 182 (MesSiCl , 66), 120 (MesH, 95), 119 (Mes, 100).

IR: ν Si-H = 2191.3 cm^{-1} .

3.2. Synthèse du dimésitylfluorosilane 3

La phase pentanique de dimésitylchlorosilane 2 obtenue précédemment est traitée par 10 ml d'acide fluorhydrique (40% dans l'eau). La phase organique est ensuite extraite à l'éther (trois fois) et séchée sur sulfate de sodium. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le dimésitylfluorosilane 3 est recristallisé dans l'éther à -20°C. Il se présente sous la forme de cristaux blancs (49.8 g, Rdt: 67%); PF: 131–132°C.

3. RMN ^1H : 2.31 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.41 (d, 12H, $^5J_{\text{H}-\text{F}} = 1.9$ Hz, o-Me, Mes), 6.06 (d, 1H, $^2J_{\text{H}-\text{F}} = 54$ Hz, Si-H), 6.87 (s, 4H, H_{arom} , Mes).

RMN ^{13}C : 21.3 (s, p-Me, Mes), 22.6 (d, $^4J_{\text{C}-\text{F}} = 2.1$ Hz, o-Me, Mes), 128.3 (d, $^2J_{\text{C}-\text{F}} = 14.2$ Hz, i-C, Mes), 129.1 (s, m-C, Mes), 140.8 (s, p-C, Mes), 144.6 (s, o-C, Mes).

RMN ^{29}Si : -10.1 (d, $^1J_{\text{Si}-\text{F}} = 288$ Hz).

RMN ^{19}F : -93.1 (d, $^2J_{\text{F}-\text{H}} = 54$ Hz).

Spectre de masse: 286 (M^+ , 25); 166 (M-MesH, 30); 120 (MesH, 100); 105 (MesH-Me, 63).

Anal. Tr.: C, 75.70; H, 8.18; F, 6.45. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{FSi}$
Calc.: C, 75.47; H, 8.09; F, 6.64.

3.3. Synthèse du dimésitylvinylfluorosilane 4

4 g (14 mmol) de dimésitylfluorosilane 3 sont solubilisés dans 10 ml de benzène sec et introduits dans un autoclave dans lequel l'acetylène, en large excès (≥ 200 mmol), est ensuite piégé à -178°C; l'acide hexachloroplatinique (0,25 M dans le THF) est ajouté en quantité catalytique (0,5 ml). L'autoclave est porté à 75°C pendant 18 h. Après l'avoir laissé revenir à la température ambiante, la solution obtenue est filtrée et le benzène est éliminé sous pression réduite. Le dimésitylvinylfluorosilane recristallise dans un minimum de pentane à -20°C. Il se présente sous la forme de cristaux jaune-clair (4,2 g, Rdt: 97%); PF: 58°C.

4. RMN ^1H : 2.28 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.33 (d, 12H, $^5J_{\text{H}-\text{F}} = 2.2$ Hz, o-Me, Mes), 5.86 (ddd, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 4.3$ Hz, $J_{\text{H}-\text{H}}^{\text{cis}} = 14.7$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{F}} = 0.8$ Hz, H_{cis} , CH_2), 6.08 (ddd, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}^{\text{trans}} = 20.7$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{F}} = 0.8$ Hz, H_{trans} , CH_2), 6.64 (ddd, $^3J_{\text{H}-\text{H}}^{\text{trans}} = 20.7$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}^{\text{cis}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{F}} = 4.3$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.82 (s, 4H, H_{arom} , Mes).

RMN ^{13}C : 21.2 (s, p-Me, Mes), 23.6 (d, $^4J_{\text{C}-\text{F}} = 2.7$ Hz, o-Me, Mes), 129.1 (s, m-C, Mes), 129.2 (s, i-C, Mes), 133.9 (d, $^3J_{\text{C}-\text{F}} = 4.5$ Hz, = CH_2), 137.0 (d, $^2J_{\text{C}-\text{F}} = 16.8$ Hz, HC=), 140.1 (s, p-C, Mes), 144.3 (s, o-C, Mes).

RMN ^{29}Si : -3.1 (d, $^1J_{\text{Si}-\text{F}} = 280.8$ Hz).

RMN ^{19}F : -80.0.

Spectre de masse: 312 (M^+ , 23), 297 (M-CH₃, 28), 192 (M-MesH, 100), 177 (192-CH₃, 81), 120 (MesH, 80).

Anal. Tr.: C, 76.97; H, 8.19; F, 5.99. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{FSi}$
Calc.: C, 76.87; H, 8.06; F, 6.08.

3.4. Synthèse du dimésitylnéopentylsilène 1

0,5 g (1,6 mmol) de dimésitylfluorovinylsilane sont dissous dans 10 ml de pentane sec et dégazé sous atmosphère inerte. La solution est refroidie à -78°C et la quantité stoechiométrique de tert-butyllithium (1,5 M dans le pentane) est additionnée goutte à goutte. La coloration évolue du jaune pâle au roux en laissant le mélange réactionnel revenir à la température ambiante. L'agitation magnétique est maintenue jusqu'à apparition

du précipité de fluorure de lithium (environ 15 min). Après filtration de ce précipité, la solution est abandonnée à -20°C pendant un jour; la solution est séparée à l'aide d'une canule et les cristaux jaune foncé sont séchés sous vide (PF: 152°C).

1. RMN ^1H : 2.69 (d, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 9.8$ Hz, CH_2), 2.74 (s, 3H, p-Me, Mes), 2.84 (s, 3H, p-Me, Mes'), 3.01 (s, 12H, o-Me, Mes, Mes'), 5.53 (t, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 9.8$ Hz, =CH), 7.25 et 7.31 (s, 4H, H_{arom} , Mes, Mes').

RMN ^{13}C : 21.1 et 22.1 (p-CH₃, Mes, Mes'), 24.0 et 25.0 (o-CH₃, Mes, Mes'), 29.0 (CH₃, 'Bu), 32.2 (C, 'Bu), 44.5 (CH₂), 110.4 (=CH), 129.5 et 129.7 (m-C, Mes, Mes'), 136.6 et 136.9 (*ipso*-C, Mes, Mes'), 139.5 et 139.8 (p-C, Mes, Mes'), 144.3 (o-C, Mes, Mes').

RMN ^{29}Si : 77.6.

Spectre de masse: 350 (M $^+$, 17), 293 (M- $'\text{Bu}$, 1), 266 (M-[CH-CH₂- $'\text{Bu}$], 18), 230 (M-MesH, 52), 215 (M-MesH-Me, 5), 173 (M-MesH-'Bu, 51), 160 (M-Mes-CH₂'Bu, 100), 146 (MesSi-H, 44), 119 (Mes, 12).

Anal. Tr.: C, 82.47; H, 9.88. $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Si}$ Calc.: C, 82.21; H, 9.77; Si, 8.09.

3.5. Réactivité du dimésitylnéopentylsilène I

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère rigoureusement inerte. A une solution de silène I dans 10 ml d'éther sec et dégazé est ajouté, goutte à goutte et à la température ambiante, le réactif en solution dans 5 ml du même solvant. Lorsque la réaction est terminée, le précipité de fluorure de lithium est éliminé par filtration et les solvants sont évaporés sous pression réduite (Tableau 3).

Tous les rendements de ces réactions sont quasi quantitatifs. Cependant, certains produits (6, 7, 8, 17) se présentent sous la forme d'huiles impossibles à cristalliser, malgré leur pureté; d'autres produits (11a, 11b, 12a, 12b et 13a, 13b, 14, 15) obtenus dans des mélanges d'isomères n'ont pu être isolés rigoureusement.

ment purs. Tous ces produits dont les points de fusion n'ont donc pu être rapportés ont été analysés par spectrométrie.

5. RMN ^1H : 0.64 (large singulet, 18H, 'Bu), 1.27 (large multiplet, 8H, CH_2-CH_2), 1.84 (large singulet, 6H, o-Me, Mes'), 1.93 (large singulet, 6H, o-Me, Mes), 2.19 (large singulet, 8H, Mes, Mes'), 6.55 (large singulet, 4H, H_{arom} , Mes).

RMN ^{13}C : 14.2 (CH₂-Si), 21.0 (p-Me, Mes), 25.1 (o-Me, Mes), 29.0 (CH₃, 'Bu), 29.8 (C, 'Bu), 31.1 (CH₂'Bu), 129.7 (large singulet, m-C, Mes), 134.9 (large singulet, i-C, Mes), 137.4 (large singulet, p-C, Mes), 143.7 (large singulet, o-C, Mes).

RMN ^{29}Si : -7.2.

IR: $\nu\text{Si-O-Si}$: 1027.3.

PF: 197–199°C.

6. RMN ^1H : 0.98 à 1.67 (m, 7H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00 (s, 9H, 'Bu), 2.35 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.47 (s, 12H o-Mes, Mes), 3.62 (t, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.9$ Hz, O-CH₂), 6.88 (s, H_{arom} , Mes).

RMN ^{13}C : 14.1 (CH₃), 14.8 (CH₂-Si), 19.6 (CH₂CH₃), 21.2 (p-Me, Mes), 23.9 (o-Me, Mes), 29.1 (CH₃, 'Bu), 31.2 (C, 'Bu), 35.0 (O-CH₂-CH₂), 37.7 (CH₂'Bu), 62.2 (O-CH₂), 129.3 (m-C, Mes), 132.5 (i-C, Mes), 138.6 (p-C, Mes), 144.8 (o-C, Mes).

RMN ^{29}Si : 1.3.

7. RMN ^1H : 0.85 (s, 18H, 'Bu), 1.29 (large singulet, 4H, CH_2CH_2), 2.25 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.33 (d, 12H, $^5J_{\text{HF}} = 2.25$ Hz, o-Me, Mes), 6.78 (s, 4H, H_{arom} , Mes).

RMN ^{13}C : 15.3 (CH₂-Si), 21.1 (p-Me, Mes), 23.3 (d, $^4J_{\text{CF}} = 2.2$ Hz, o-Me, Mes), 28.8 (CH₃, 'Bu), 29.8 (C, 'Bu), 36.6 (CH₂'Bu), 129.2 (m-C, Mes), 131.7 (i-C, Mes), 139.7 (p-C, Mes), 143.3 (o-C, Mes).

RMN ^{19}F : -79.8.

Spectre de masse: 370 (M $^+$, 29), 355 (M-Me, 24), 285 (Mes₂SiF, 100), 267 (Mes₂Si + H, 25), 250 (M-Me, 53), 194 (MesSi(F)CH₂CH₂, 51), 166 (MesSiF, 49), 165 (MesSiF-H, 84), 120 (MesH, 61), 57 ('Bu, 22).

8. RMN ^1H : 0.91 (s, 9H, 'Bu-CH₂), 1.07 (s, 9H,

Tableau 3

I (0.50 g, 1.43 mmol)	Réactif		T (°C)	Temps de réaction (min)	Produits
	(g)	(mmol)			
Eau	0.013	0.71	20	instantané	5
n-Butanol	0.106	1.43	20	instantané	6
Acide fluorhydrique	0.027	1.43	20	instantané	7
tert-Butylisonitrile	0.237	2.86	60	120	8
Benzaldéhyde	0.151	1.43	20	60	11a, 11b, 12a, 12b
Acétophénone	0.171	1.43	20	120	13a, 13b, 14, 15
Azoture de triméthylsilyle	0.164	1.43	30	30	16
2,3-Diméthylbutadiène	0.117	1.43	20	60	17

¹Bu—N<), 1.51 (s, 9H, ¹Bu—N=), 2.17 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, CH₂), 2.27 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.37 (s, 12H, o-Me, Mes), 4.51 (t, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, =CH), 6.81 (s, 4H, H_{arom}, Mes).

RMN ¹³C: 24.4 (p-Me, Mes), 29.5 (o-Me, Mes), 30.0 ((CH₃)₃C—CH₂), 30.3 ((CH₃)₃C—N<), 31.2 ((CH₃)₃C—N=), 31.6 ((CH₃)₃C—CH₂), 46.8 (CH₂), 55.2 ((CH₃)₃C—N<), 57.1 ((CH₃)₃C—N=), 101.3 (C=CH), 129.2 (m-C, Mes), 130.7 (i-C, Mes), 139.6 (p-C, Mes), 144.4 (o-C, Mes), 147.4 (C=CH), 162.8 (C=N).

RMN ²⁹Si: -12.7.

9. RMN ¹H: 0.92 (s, 9H, ¹Bu—CH₂), 0.99 (s, 9H, ¹Bu—N), 1.77 (s, 9H, ¹Bu—N=), 1.96 (large singulet, 2H, CH₂), 6.20 (t, 1H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH=CH—N), 7.35 (s, 1H, CH=CH—N), 7.79 (s, 1H, CH=N).

RMN ¹³C: 30.0 ((CH₃)₃C—CH₂), 30.2 ((CH₃)₃C—N<), 31.3 ((CH₃)₃C—N=), 40.0 [(CH₃)₃C—CH₂], 44.2 (CH₂), 53.5 ((CH₃)₃C—N<), 56.5 ((CH₃)₃C—N=), 129.2 (CH=CH—N), 144.5 (CH=CH—N), 151.8 (CH=N).

Spectre de masse: 252 (M⁺, 12), 195 (M—¹Bu, 23), 181 (M—¹Bu—N, 12), 168 (M—¹Bu—N—CH, 10), 139 (¹Bu—CH₂—CH=CH—N—CH + H, 43), 125 (¹Bu—CH₂—CH=N, 12), 112 (¹Bu—CH₂—CH=CH + H, 19), 83 (¹Bu—CH₂—CH—H, 100).

RMN ²⁹Si: -13.5 Mes₂Si(OH)₂.

11a. RMN ¹H: 0.97 (s, 9H, ¹Bu), 2.28 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.31 (s, 12H, o-Me, Mes), 5.39 (système AB, 2H, ³J_{H—H} ~ 0 Hz, O—CH—CH), 6.83 (s, 4H, H_{arom}, Mes), 7.30 à 7.50 (m, 5H, Ph).

RMN ¹³C: 22.8 et 23.3 (p-Me, Mes, Mes'), 24.2 (o-Me, Mes, Mes'), 29.9 (CH₃, ¹Bu), 31.0 (C, ¹Bu), 41.4 (Si—CH), 45.1 (CH₂), 69.1 (o-CH), 128.3 et 128.7 (m-C, Mes, Mes'), 132.3 (i-C, Mes, Mes'), 139.8 et 139.9 (p-C, Mes, Mes'), 144.2 et 144.4 (o-C, Mes, Mes').

11b. RMN ¹H: 0.75 (s, 9H, ¹Bu), 2.32 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.49 (s, 12H, o-Me, Mes), 5.28 (système AB, 2H, ³J_{H—H} = 7.7 Hz, O—CH—CH), 6.83 (s, 4H, H_{arom}, Mes), 7.30 à 7.50 (m, 5H, Ph).

RMN ¹³C: 20.8 et 21.1 (p-Me, Mes, Mes'), 23.1 (o-Me, Mes, Mes'), 29.6 (CH₃, ¹Bu), 31.0 (C, ¹Bu), 36.8 (Si—CH), 38.1 (CH₂), 83.6 (O—CH), 128.9 et 129.1 (m-C, Mes, Mes'), 136.2 (i-C, Mes, Mes'), 141.3 et 141.4 (p-C, Mes, Mes'), 145.3 et 145.6 (o-C, Mes, Mes').

12b. RMN ¹H: 0.76 (s, 9H, ¹Bu), 2.54 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.60 (s, 12H, o-Me, Mes), 4.69 (s, 2H, O—CH₂), 5.99 (système AB, 2H, ³J_{H—H} = 2.9 Hz, CH=CH), 6.78 (s, 4H, H_{arom}), 7.3 à 7.5 (m, 5H, Ph).

12a. RMN ¹³C: 21.2 (p-Me, Mes), 24.2 (o-Me, Mes), 28.8 (CH₃, ¹Bu), 31.2 (C, ¹Bu), 66.8 (OCH₂), 121.9 (Si—CH=), 128.5 (m-C, Mes), 131.7 (i-C, Mes), 138.9 (p-C, Mes), 143.2 (o-C, Mes), 158.0 (=CH—¹Bu).

12b. RMN ¹³C: 21.2 (p-Me, Mes), 24.2 (o-Me, Mes),

28.8 (CH₃, ¹Bu), 31.2 (C, ¹Bu), 66.1 (O—CH₂), 122.6 (Si—CH=), 128.5 (m-C, Mes), 131.7 (i-C, Mes), 138.9 (p-C, Mes), 143.2 (o-C, Mes), 159.1 (=CH—¹Bu).

13a. RMN ¹H: (δ CH et CH₂ indéterminés), 0.95 (s, 9H, ¹Bu), (CH₃ indéterminés), 2.13–2.78 (m, 18H, Mes, Mes'), 6.85 (large singulet, 4H, H_{arom}, Mes, Mes').

RMN ¹³C: (signaux caractéristiques): 87.8 (O—C).

Spectre de masse: 470 (M⁺, 85), 350 (M—PhCOCH₃, 17), 293 (Mes₂SiCHCH₂, 11), 283 (Mes₂SiO + H, 10), 265 (Mes₂Si—H, 100), 189 (Ph(CH₃)C=CHCH₂¹Bu, 4), 120 (PhCOCH₃, 26), 105 (PhCO, 65), 57 (¹Bu, 45).

13b. RMN ¹H: (CH et CH₂ indéterminés), 0.89 (s, 9H, ¹Bu), 1.38 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 3H, CH₃), 2.13–2.78 (m, 18H, Mes, Mes'), 6.86 (large singulet, 4H, H_{arom}, Mes, Mes'), 7.18–7.80 (m, 5H, Ph).

RMN ¹³C: (signaux caractéristiques): 87.0 (O—C).

Spectre de masse: 470 (M⁺, 2), 350 (M—PhCOCH₃, 21), 293 (Mes₂SiCHCH₂, 25), 283 (Mes₂SiO + H, 4), 189 (Ph(CH₃)C=CHCH₂¹Bu + H, 52), 120 (PhCOCH₃, 36), 105 (PhCO, 100), 57 (¹Bu, 6).

14. RMN ¹H: 0.90 (s, 9H, ¹Bu), 1.51 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃), 2.13–2.78 (m, 18H, Mes), 4.81 (δ , ³J_{HH} = 6.3 Hz, OCH), 5.67 et 5.96 (système AB, ³J_{HH} = 18.6 Hz, 2H, CH=CH), 6.86 (large singulet, 4H, H arom, Mes), 7.18–7.80 (m, 5H, Ph).

RMN ¹³C: (signaux caractéristiques): 72.7 (OCH), 117.7 (Si—CH=), 157.5 (=CH—¹Bu).

Spectre de masse: 349 (Mes₂SiCH=CH¹Bu, 100), 267 (Mes₂Si + H, 33), 173 (MesSiCH=CH, 8), 121 (OCH(Ph)CH₃, 3), 119 (Mes, 11), 105 (PhCO, 7), 57 (¹Bu, 34).

15. RMN ¹H: 0.78 (t, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 2H, Si—CH₂), 0.82 (s, 9H, ¹Bu), 2.15 (t, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 2H, CH₂¹Bu), 2.13–2.78 (m, 18H, Mes), 4.32 (d, ²J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, =CH), 4.70 (d, ²J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, =CH), 6.86 (large singulet, 4H, H_{arom}, Mes), 7.18–7.80 (m, 5H, Ph).

RMN ¹³C: (signaux caractéristiques): 92.5 (=CH₂), 156.7 (O—C=).

Spectre de masse: 470 (M⁺, 85), 385 (M—CH₂CH₂¹Bu, 58), 351 (Mes₂SiCH₂CH₂¹Bu, 7), 265 (Mes₂Si—H, 100), 119 (PhCOCH₂, 39), 105 (PhCO, 65), 85 (CH₂CH₂¹Bu, 2), 57 (¹Bu, 45).

16. RMN ¹H: 0.13 (large singulet, 18H, CH₃, SiMe₃), 2.24 (s, 6H, p-Me, Mes), 2.32 (large singulet, 12H, o-Me, Mes), 6.78 (s, 4H, H_{arom}, Mes).

RMN ¹³C: 5.1 (large singulet, CH₃Si), 21.1 (p-Me, Mes), 24.6 (large singulet, o-Me, Mes), 131.9 (i-C, Mes), 139.7 (p-Me, Mes), 144.2 (o-Me, Mes).

Spectre de masse: 468 (M⁺, 1), 353 (Mes₂Si=N—SiMe₃, 20), 338 (Mes₂Si=N—SiMe₃—Me, 19), 305 (M—MesH—Me—N₂—H, 100), 120 (MesH, 11), 73 (SiMe₃, 34).

PF: 120–122°C.

17. RMN ¹H: 0.91 (s, 9H, ¹Bu), 1.38 et 1.81 (s, 6H, H₃C—C=C—CH₃), 2.29 (s, 12H, o-Me, Mes), 2.38 (s, 6H, p-Me, Mes), 6.78 (s, 4H, H_{arom}, Mes).

RMN ^{13}C , 20.0 et 21.1 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$), 21.2 et 21.7 (p-Me, Mes, Mes'), 24.5 et 24.6 (o-Me, Mes, Mes'), 26.3 (CH_2-Si), 28.9 (CH), 30.4 (CH_3 , 'Bu), 32.1 (C, 'Bu), 40.8 (CH_2), 45.8 (CH_2 'Bu), 128.0 et 128.1 (C=C), 129.1 et 129.3 (m-C, Mes, Mes'), 134.9 et 135.1 (i-C, Mes, Mes'), 137.9 et 138.2 (p-C, Mes, Mes'), 143.3 et 143.4 (o-C, Mes, Mes').

RMN ^{29}Si : -8.2.

Spectre de masse: 432 (M^+ , 4), 312 (M–MesH, 54), 293 (Mes₂SiCHCH₂, 26), 267 (Mes₂Si + H, 100), 228 (M–MesH–CHCH₂'Bu, 11).

Bibliographie

- [1] Références récentes. M = Si: G. Raabe et J. Michl, in S. Patai et Z. Rappoport (eds.) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, 1989, p. 1015. M = Ge: J. Barrau, J. Escudié et J. Satgé, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 283. M = Sn: (a) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo et J. Satgé, *Coord. Chem. Rev.*, 130 (1994) 427; (b) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, G. Anselme, G. Delpon-Lacaze, M.-A. Chaubon, A. Kandri-Rodi et J. Satgé, *Main Group Metal Chem.*, 17 (1994) 33.
- [2] G. Delpon-Lacaze et C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) C14.
- [3] P.R. Jones et T.F.O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2013.
- [4] (a) P.R. Jones et M.E. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 33. (b) N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 275; N. Auner et C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 785; N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 83; J. Grobe, H. Schröder et N. Auner, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 909; N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 175; N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 87; N. Auner, J. Grobe, T. Schäfer, B. Krebs et M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 7; N. Auner, W. Ziche et E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 1; N. Auner et E. Penzenstadler, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 795; N. Auner, C.R. Heikenwaelder et W. Ziche, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 2177. (c) B.R. Yoo, I.N. Jung, M.E. Lee et C.H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 12 (1991) 517. (d) J. Grobe et H. Ziemer, *Z. Naturforsch.*, 49b (1994) 1101. (e) G. Delpon-Lacaze, C. Couret, M. Veith et V. Huch, *Main Group Metal Chem.*, 18 (1995) 587.
- [5] I.I. Lapkin, I.S. Rogozhnikova et M.A. Zhukov, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1721.
- [6] A.G. Brook, Y.Y. Kong, A.K. Saxena et J.F. Sawyer, *Organometallics*, 7 (1988) 2245; A.G. Brook, D. Azarian, A. Baumegger, S.S. Hu et A.J. Lough, *Organometallics*, 12 (1993) 529.
- [7] M.T. Nguyen, H. Vanswevel, A. De Neef et L.G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 8015.
- [8] N. Wiberg, P. Karampates et Ch.K. Kim, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1203 et 1213.