

MISE EN EVIDENCE DE L'EXTENTION DE COORDINATION D'UN ATOME DE SILICIUM ASYMETRIQUE PAR L'ETUDE DES COURBES DE DISPERSION ROTATOIRE OPTIQUE*

R. CORRIU et J. MASSE

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

(Received in France 25 June 1970; Received in the UK for publication 2 July 1970)

Résumé—La synthèse ainsi que les propriétés spectroscopiques et optiques d' α -silylcétones cycliques optiquement actives sont décrites.

Nous avons, en particulier, étudié l'influence du solvant sur l'allure des courbes de dispersion rotatoire de ces cétones. Les résultats obtenus permettent de supposer l'existence d'une coordination entre l'atome de silicium et la partie basique des molécules de solvant.

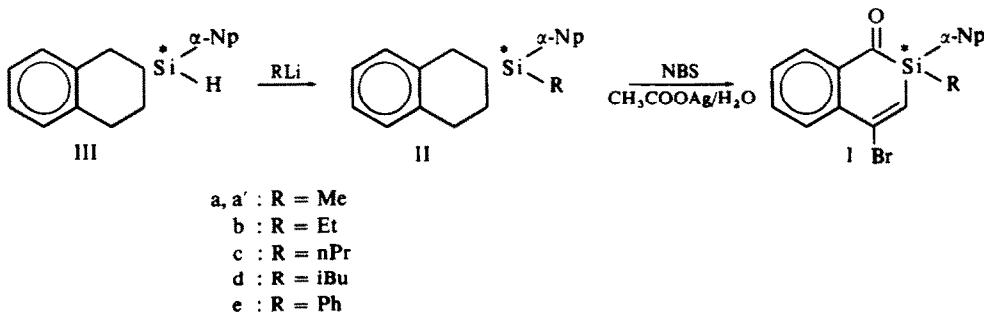
Abstract—Synthesis, optical and spectroscopic properties of cyclic optically active α -silyl ketones are described.

Solvent dependent ORD curves were obtained. The results suggest a coordination of the basic part of the solvent molecule with the available 3d orbitals of silicon.

INTRODUCTION

AU COURS de précédents travaux, nous avons synthétisé des silanes cycliques tétra-substitués racémiques et optiquement actifs dérivés de l' α -naphtyl-2 sila-2 tétrahydro 1,2,3,4 naphtalène (III).^{1, 2} A partir des silanes racémiques (II) nous avions préparé les α -silylcétones de structure (I). Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les propriétés chimiques³ de ces cétones ont été étudiées.

Dans le présent mémoire nous décrirons la synthèse des α -silylcétones optiquement actives ainsi qu'une étude des courbes de dispersion rotatoire optique de ces cétones. Nous considérerons en particulier l'influence de la nature du solvant sur l'allure de ces courbes.⁴



* Ce mémoire a fait l'objet d'une communication préliminaire R. Corriu et J. Masse, *Chem. Comm.* 589 (1969).

A—RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. *Préparation des cétones*

Les composés siliciés tétrasubstitués de rotation spécifique positive ont été préparés par action du lithium correspondant sur l' α -naphtyl-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène optiquement actif.¹ Nous avons choisi ce mode de préparation parce qu'il conduit aux produits de plus grande pureté optique. Seul, le $(-)$ $R_3Si - Me$ a été obtenu par action du méthyllithium sur le $(-)$ méthoxysilane.

La préparation des α -silylcétones s'effectue par la méthode déjà décrite.³ Les

TABLEAU 1

$R =$	Me (α) _D ⁰	Et (α) _D ⁰	nPr (α) _D ⁰	iBu (α) _D ⁰	Φ (α) _D ⁰	
Silanes II	+ 90	- 85	+ 121	+ 114	+ 100	+ 137
Cétones I	- 129	+ 123	- 193	- 149	- 73	- 270

Solvant: Cyclohexane

TABLEAU 2

Solvant	λ_{max} (nm)	ϵ	$(\Phi)_{450}^{10-2}$	$(\Phi)_{500}^{10-2}$
Méthanol	457	230	+ 21*	- 6*
Nitrométhane	457.5	244	+ 31	- 21
Acide Acétique	457.5	239	+ 32	- 13
Ethanol	458	248	+ 6*	- 2*
Diméthylsulfoxyde	459.5	250	+ 31	- 16
Diméthylformamide	459.5	259	+ 24	- 11.5
Acetone	460	280	+ 16	- 10.5
Acétylacétate d'éthyle	461	256	+ 14	- 8
Acétate d'éthyle	462	278	+ 2	- 2
Monoglyme	462	277	0	- 3
Anisole	462	286	0	0
Nitrobenzène	462	268	- 3	- 4
HMPT	462	284	- 4	+ 2
Tétrahydrofurane	463.5	284	- 10	+ 1
Benzène	464	299	- 12	+ 6
Ether Ethylique	464	315	- 15	+ 6
Toluène	464	299	- 17	+ 7
P. Xylène	464	311	- 24	+ 11
Mesitylène	465	304	- 25	+ 12
Tétrachlorure de Carboné	466	308	- 34	+ 15
Cyclohexane	466	317	- 42	+ 12

* Les alcools aplatissent les courbes de DRO⁶

opérations n'impliquent pas l'atome de silicium. Les silanes (II) et les cétones correspondantes (I) ont donc même configuration. Toutes les cétones préparées à partir des silanes II de rotation positive, possèdent le même effet Cotton. Ceci confirme les configurations relatives attribuées à ces silanes tétrasubstitués II.² Tous les silanes II dont la rotation spécifique à 589 nm est positive ont même configuration que le (+) α -naphtyl-2 sila-2-tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène III. Le Tableau 1 donne les valeurs de la rotation spécifique pour ces différents produits.

On remarque cependant que la transformation du silane (II) en cétone (I) se fait avec changement du signe de la rotation à 589 nm, malgré la conservation de la configuration.

Nous avons également préparé le (-) méthylphényl α -naphtylbenzoysilane selon Brook⁵ à partir du (+) méthylphényl α -naphtylsilane.

2. Spectre des α -silylcétones dans le visible

Les α -silylcétones que nous avons préparées absorbent dans le visible aux environs de 460 nm. Le Tableau 2 résume les résultats obtenus avec la cétone (Ib) dans des solvants variés, le Tableau 3 ceux relatifs au méthylphényl α -naphtylbenzoysilane.

On observe dans les deux cas une diminution faible de λ_{\max} lorsqu'on passe du cyclohexane au nitrométhane ou au méthanol.

TABLEAU 3

Solvant	λ_{\max} (nm)	ϵ
Acétone	418.5	333
HMPT	419	296
Monoglyme	419	296
Anisole	419.5	290
Tétrahydrofurane	420	302
Ether Ethylique	421	324
Cyclohexane	423	322

3. Etude des courbes de dispersion rotatoire optique

Nous avons d'abord utilisé le cyclohexane comme solvant. Les courbes de dispersion rotatoire des cétones cycliques présentent alors un effet Cotton complexe correspondant à la transition $n \rightarrow \pi$ du carbonyle dans la région 400-550 nm. Il n'est pas possible de tracer les courbes à des longueurs d'onde plus faibles car il y a absorption du rayonnement dû à la présence de noyaux aromatiques. Elles ne coupent pas l'axe des longueurs d'onde au maximum d'absorption visible. Les cétones dont $(\alpha)_D$ est négatif conduisent à des courbes d'allures semblables (Fig 1). Elles présentent des pics à 495, 465 et 438 nm, des creux à 475 et 445 nm. La courbe de la cétone (Ie) se situe complètement au dessous de l'axe des abscisses mais conserve les extréums aux mêmes longueurs d'onde que ses homologues (Ia-d).

La courbe du méthylphényl α -naphtylbenzoysilane se caractérise par des pics à 450, 425 et 385 nm et des creux à 432, 410 et 390 nm (Fig 2).

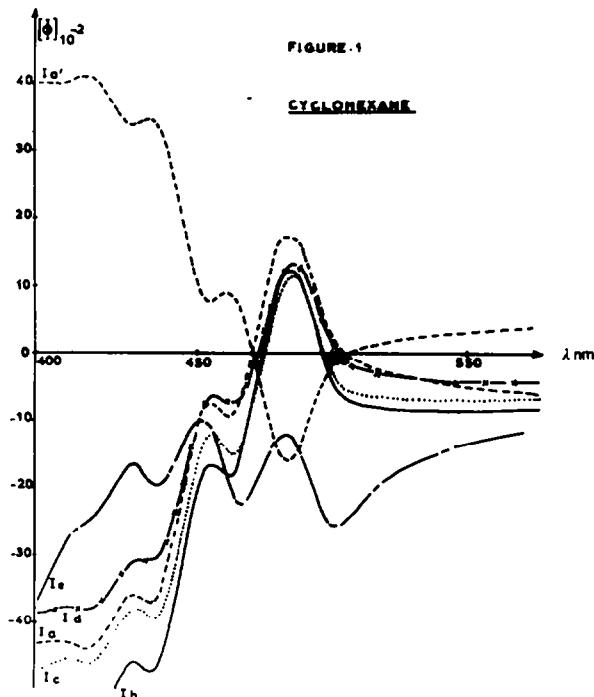
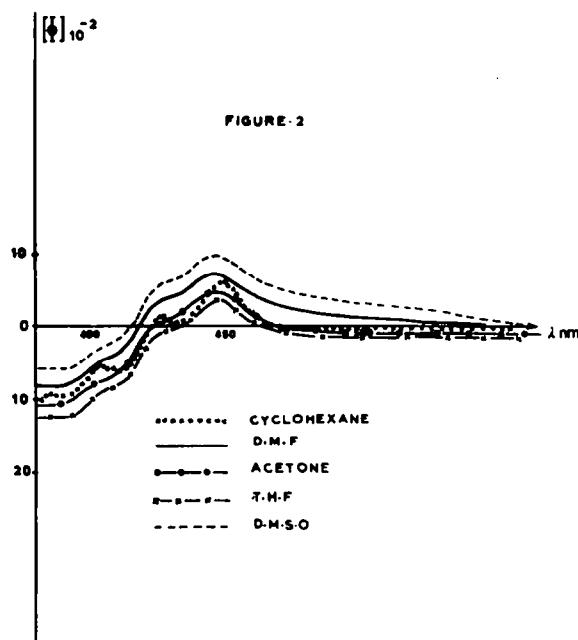


FIG 1. Courbes de dispersion rotatoire optique des différents cétones cycliques.

FIG 2. Courbes de dispersion rotatoire optique du methyl phenyl α -naphthyl benzoysilane ; influence du solvant.

4. Influence de la nature du solvant sur l'allure des courbes de DRO

Nous avons étudié la variation de l'allure des courbes de DRO pour l'ensemble des cétones dans des solvants très variés, de basicité différente (les Figs 3-7 ne représentent que les courbes de la cétone (Ib).)

Les courbes de DRO du méthyl phényl α -naphtyl benzoysilane ne sont pratiquement pas sensibles à la nature du solvant (Fig 2). On constate seulement un aplatissement des maximums lorsqu'on passe du cyclohexane à des solvants plus basiques ou hydroxylés. Dans ce qui suit, nous ne considérons donc que les seules cétones cycliques.

Solvants étherés. Nous avons utilisé l'éther éthylique, le tétrahydrofurane (THF) et le monoglyme. Pour toutes les cétones, on remarque un léger déplacement des extrêums vers les faibles longueurs d'onde (quelques nm). Lorsqu'on passe de l'éther au monoglyme, le maximum situé vers 490 nm s'aplatit alors que la partie de la courbe située au dessous de 480 nm, est déplacée vers les rotations positives (Fig 3).

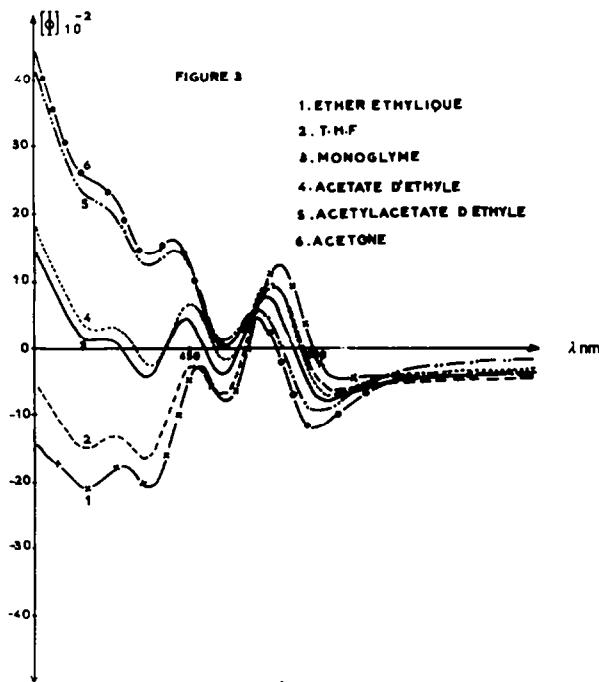


FIG 3. Courbes de DRO de la cétone Ib. Influence du solvant.

Solvants aromatiques. Nous avons employé le benzène, le toluène, le *p*-xylène, le mésitylène et l'anisole. On note ici aussi une diminution d'intensité du maximum vers 490 nm alors que la partie inférieure de la courbe est également déplacée vers les rotations positives (Fig 4), lorsqu'on remplace le mésitylène par l'anisole.

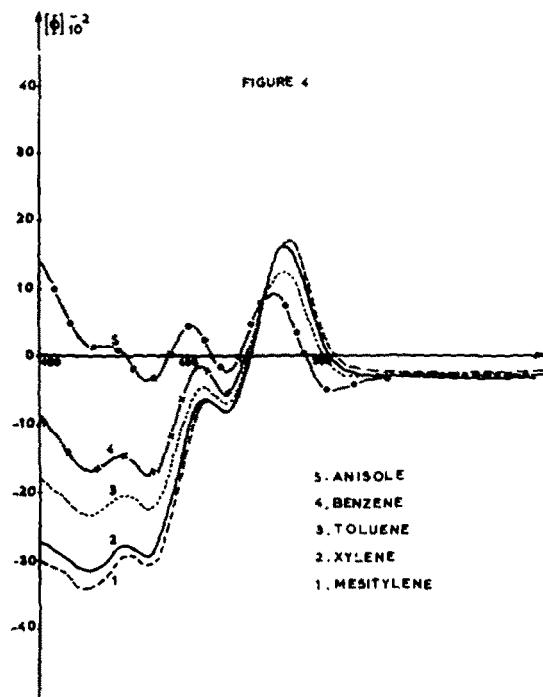


FIG 4. Courbes de DRO de la cétone Ib: influence du solvant.

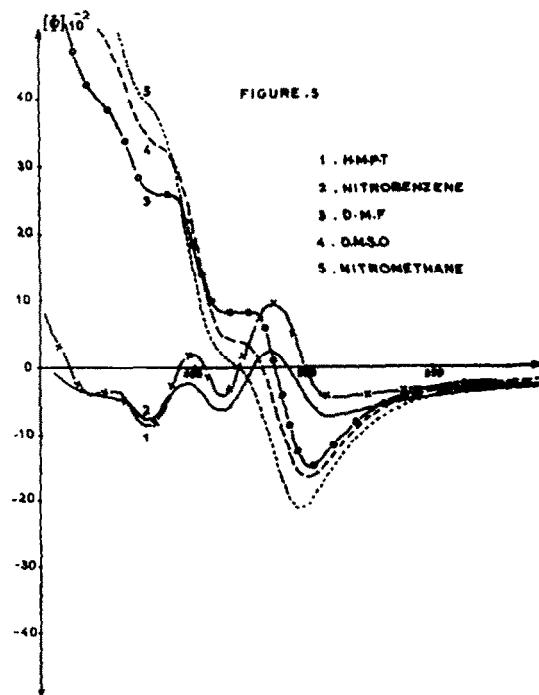


FIG 5. Courbes de DRO de la cétone Ib: influence du solvant.

Solvants aprotiques polaires. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) le diméthylformamide (DMF) l'hexamethylphosphotriamide (HMPT) le nitrobenzène et le nitrométhane ont été étudiés. Leur influence sur les courbes de DRO des α -silylcétones cycliques est plus marquée que celle des précédents solvants. En particulier avec le nitrométhane et le DMSO, le maximum à 495 nm a disparu. Il est remplacé par un minimum à 500 nm; le reste de la courbe est pratiquement inversée par rapport à ce que l'on observe dans le cyclohexane. Le DMF, le HMPT et le nitrobenzène conduisent à des situations intermédiaires (Fig 5).

Solvants carbonylés. Nous avons utilisé l'acétate d'éthyle, l'acétyl acétate d'éthyle et l'acétone. Ces deux derniers solvants ont une influence semblable à celle du DMSO; ils provoquent un changement important des courbes de DRO dans le sens d'une inversion de leur allure générale. L'acétate d'éthyle conduit à des interactions plus faibles que les deux autres solvants (Fig 3).

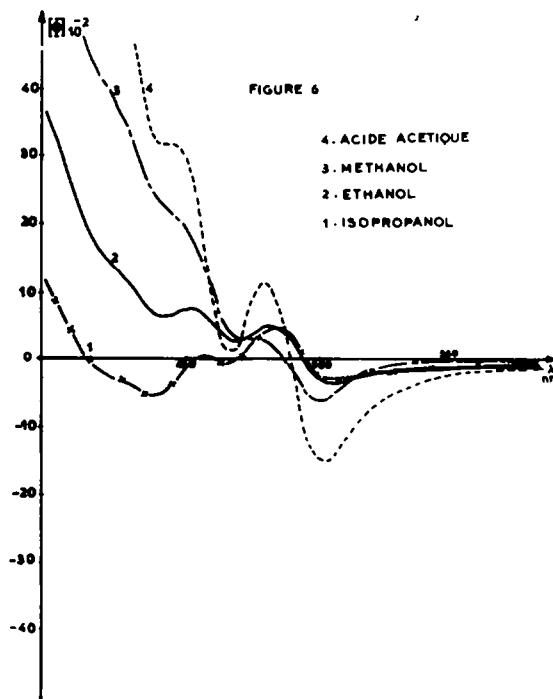


FIG 6. Courbes de DRO de la cétone Ib: influence du solvant.

Solvants hydroxylés (Fig 6). Le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol anhydres ont des effets analogues sur les courbes de DRO des cétones siliciées. En plus de l'aplatissement des maximums que l'on observe en général avec tous les composés carbonylés en solution dans les alcools,⁶ on note également une inversion partielle de l'effet Cotton d'autant plus importante que l'alcool est moins encombrant. L'acide acétique a un

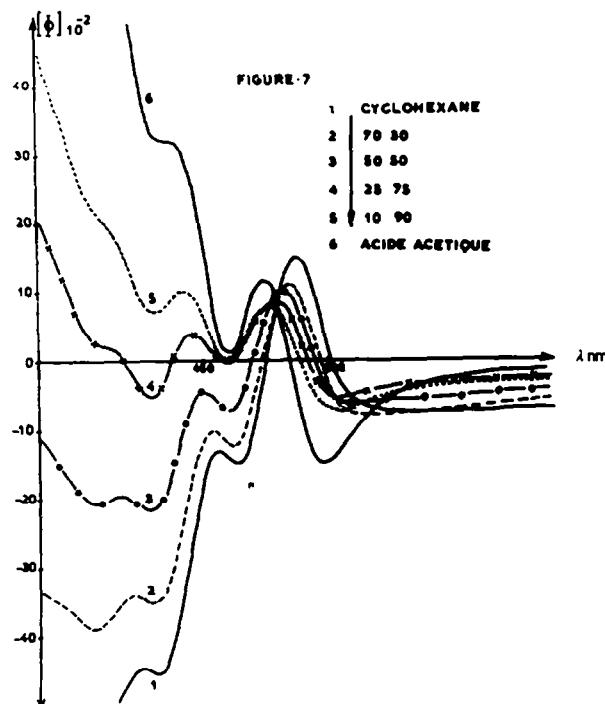


FIG. 7. Courbes de DRO de la cétone Ib: influence du solvant.

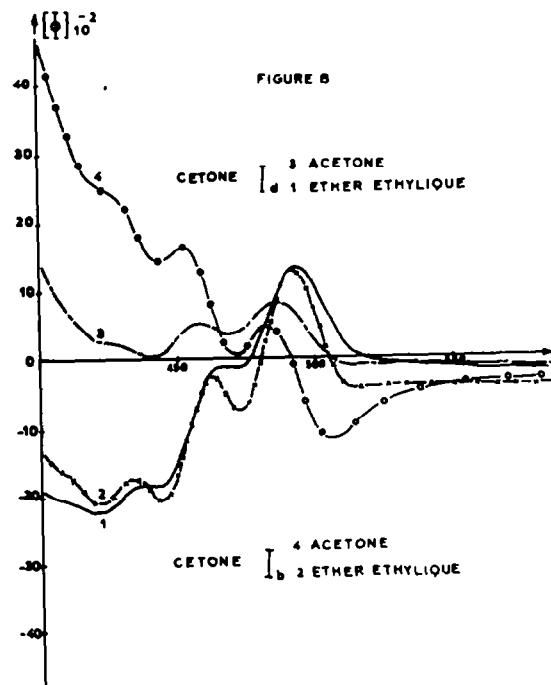


FIG. 8. Courbes de DRO des cétone Ib et Id: influence du solvant.

effet plus marqué les alcools et conduit à des courbes presque symétriques de celles qui ont été enregistrées dans le cyclohexane. Les mélanges d'acide acétique et de cyclohexane font apparaître une modification continue des courbes entre celles obtenues avec les solvants purs (Fig 7).

En résumé l'ordre d'efficacité des solvants sur la modification des courbes de dispersion rotatoire des α -silylcétones est le suivant: $\text{CH}_3\text{NO}_2 \simeq \text{DMSO} \simeq$ Acide acétique $>$ DMF $>$ acétone \simeq acétylacétate d'éthyle \simeq méthanol $>$ éthanol $>$ acétate d'éthyle \simeq monoglyme \simeq anisole \simeq nitrobenzène \simeq HMPT $>$ THF $>$ benzène $>$ éther éthylique $>$ toluène $>$ *p*-xylène \simeq mésitylène $>$ tétrachlorure de carbone \simeq cyclohexane.

B—DISCUSSION

L'influence du solvant sur les courbes de dispersion rotatoire optique ou de dichroïsme circulaire optique de composés carbonylés, a été mise en évidence dans plusieurs cas.⁶⁻¹¹ Il semble que les modifications qui ont été observées, soient dues, d'une manière générale, à l'existence de liaison hydrogène entre le solvant et le carbonyle.

Les effets de solvant que nous avons observés sont d'une nature tout à fait différente. Ils font intervenir en majeure partie des solvants non hydroxylés; il ne s'agit donc pas d'une association par liaison hydrogène. On peut également rejeter l'effet de la constante diélectrique du solvant puisque l'allure des courbes de DRO ne varie pas dans le sens de cette constante diélectrique. Par exemple, l'acide acétique ($\epsilon = 6.5$) et l'acétone ($\epsilon = 20.7$) ont un effet nettement plus marqué que le HMPT ($\epsilon = 30$) ou le nitrobenzène ($\epsilon = 35$).

Quels que soient les solvants utilisés, le facteur principal qui provoque des modifications dans l'allure des courbes de DRO semble être la basicité (Tableau 2).

L'interprétation que nous donnons de ce phénomène est la coordination du solvant avec l'atome de silicium par l'intermédiaire de ses orbitales 3d vacantes. Cette association perturbe l'environnement asymétrique du carbonyle et provoque les modifications des courbes de dispersion rotatoire optique. Comme nous le verrons plus loin, il semble que l'on puisse rejeter l'intervention d'un changement de conformation. L'interaction du solvant avec le carbone du carbonyle ne paraît pas être la cause de la modification des courbes de dispersion rotatoire. Un tel phénomène ne semble pas décrit dans la littérature, et les variations dans le spectre d'absorption devraient être plus importantes. Les modifications spectrales que nous observons sont en fait très voisines de celles déjà connues pour des cétones carbonées.¹²

Par ailleurs, nous nous intéressons au mécanisme de la racémisation des chlorosilanes^{13, 15} par les solvants. Nous avons établi que la racémisation s'effectuait par l'intermédiaire d'un complexe de coordination entre le solvant et l'atome de silicium.¹⁵ Si on compare les résultats acquis dans ce domaine à ceux obtenus dans le présent travail, on peut constater une analogie assez étroite entre les deux phénomènes:

Par exemple l'ordre d'efficacité des éthers au cours de la racémisation des chlorosilanes est: monoglyme $>$ tétrahydrofurane $>$ éther éthylique.¹³ On observe le même ordre dans la modification de l'allure des courbes de dispersion rotatoire des cétones siliciées (Fig 3).

Le DMSO, le DMF, le nitrométhane, l'acétone et l'acétyl acétate d'éthyle racémisent instantanément les chlorosilanes. Ce sont également eux qui provoquent les variations les plus importantes des courbes de DRO (Fig 3 et 5).

Les solvants aromatiques qui ne racémisent pas les chlorosilanes sont également ceux qui ont la plus faible influence sur l'allure des courbes de dispersion rotatoire (Fig 4).

Il est plus difficile de comparer l'action des alcools et de l'acide acétique sur les deux phénomènes que nous essayons d'associer, car ces solvants très nucléophiles substituent le chlore des chlorosilanes. Ils sont cependant capables de racémiser le méthylphényl α -naphtyl fluorosilane, ce qui est possible avec le nitrométhane par exemple.¹⁶ On peut donc penser qu'au niveau des α -silylcétones, ils interviennent certainement par la basicité de l'atome d'oxygène de l'hydroxyle susceptible de se coordonner avec l'atome de silicium comme dans le processus de racémisation des fluorosilanes. Toutefois, on ne peut exclure la possibilité de formation d'une liaison hydrogène avec le carbonyle des cétones siliciées : ce type d'association intervenant pour un certain pourcentage dans les modifications des courbes de DRO.

Comme nous l'avons vu (Tableau 2 et Fig 3-7), la facilité de coordination entre le solvant et les orbitales 3d de l'atome de silicium dépend de la basicité du solvant. Elle doit également être fonction de l'encombrement stérique au niveau des deux molécules antagonistes.

L'influence de la taille de la molécule de solvant peut être mise en évidence dans plusieurs cas.

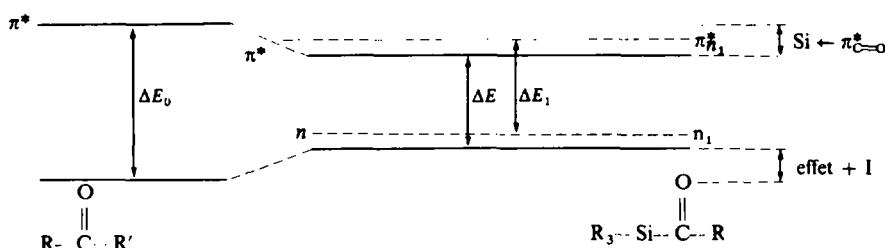
Le mésitylène et le *p*-xylène plus basique que le benzène mais nettement plus encombrés perturbent moins l'allure des courbes de dispersion que ce dernier (Fig 4).

C'est également le cas pour les alcools (Fig 6) puisque l'isopropanol a une influence moindre que le méthanol.

Le HMPT considéré comme le plus basique des solvants aprotiques polaires¹⁷ se coordonne moins facilement avec le silicium que le diméthylsulfoxyde ou le diméthylformamide. On peut expliquer cette différence par la présence de l'atome de phosphore sur lequel sont fixés trois groupements volumineux (Fig 5).

Le nitrométhane modifie nettement plus les courbes de dispersion rotatoire que le nitrobenzène. Ce dernier plus basique est également plus volumineux (Fig 5).

On constate également que l'encombrement stérique autour du silicium joue un rôle dans l'association des molécules. La modification de l'allure des courbes est plus faible lorsque $R =$ isobutyle que pour $R = Et$ lorsqu'on utilise des solvants de basicité différente. La Fig 8 illustre cet effet. Cet aspect de l'influence du substituant R est d'ailleurs général, et on remarque que plus R est petit (Me) et plus l'influence du solvant est importante.



Si les faits que nous venons d'évoquer semblent bien en accord avec la possibilité d'une coordination au niveau de l'atome de silicium, on peut se demander pourquoi cette coordination affecte si peu les spectres d'absorption dans les différents solvants. Nous proposons l'explication suivante : il a été démontré que l'atome de silicium est responsable des propriétés spectrales particulières du carbonyle des α -silylcétones.^{18, 19} Cet hétéroatome intervient par son effet + I et par l'interaction de ses orbitales 3d avec les électrons n du carbonyle.

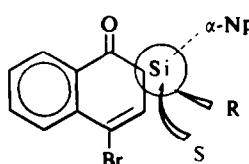
La coordination d'un solvant sur l'atome de silicium va augmenter son effet + I, puisque l'on ajoute un doublet supplémentaire au nuage électronique ; par suite le niveau énergétique des électrons n de l'oxygène va se trouver plus élevé (n_1). La stabilisation de l'état excité par les orbitales 3d va, au contraire, être amoindrie puisque la coordination avec le solvant implique une orbitale d. Le niveau π^* subit donc un déplacement vers les énergies plus fortes.

Ces deux effets contribuent à des variations d'énergie dans le même sens et en définitive, ils influent peu sur l'énergie nécessaire à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$. Cette interprétation correspond bien au fait que le spectre d'absorption est assez peu modifié lorsqu'on passe du cyclohexane au méthanol ou au nitrométhane.

Il semble donc raisonnable de penser que l'association entre le solvant et l'atome de silicium est une monocoordination entre la partie basique de la molécule de solvant et les orbitales 3d vacantes de l'atome de silicium.

Il est à remarquer que les modifications que l'on observe en dispersion rotatoire en fonction de la nature du solvant ne sont certainement pas dues à un changement de conformation. Le cycle cétonique comporte cinq carbones sp^2 et l'examen des modèles moléculaires montre que le changement de conformation s'il est possible, ne modifie pratiquement pas l'environnement du carbonyle. Il n'est donc pas responsable de l'inversion presque totale des courbes de DRO.

On peut considérer que le solvant se coordonne du côté opposé au groupement α -naphthyle, le plus volumineux. On rejoint ainsi les résultats obtenus précédemment²⁰ lors de la synthèse asymétrique au niveau du carbonyle. On peut alors proposer un modèle de coordination asymétrique par la face la moins encombrée de la molécule. Ceci rend compte en outre de l'influence du substituant R, nous avons vu en effet que l'influence du solvant était d'autant moins importante que R était plus volumineux.



L'interaction solvant-métal a déjà été observée sans ambiguïté par étude de l'effet Mössbauer du dichloro dibutyl étain dans différents solvants aprotiques.²¹ Il faut noter que l'ordre de pouvoir solvatant de ces solvants est le même, que celui que nous avons obtenu dans les travaux que nous venons de décrire.

En conclusion, nous avons mis en évidence au cours de cette étude, un phénomène dont il est souvent question en chimie organosiliciée : l'existence de coordination entre la partie basique de molécules diverses et les orbitales 3d vacantes de l'atome de

silicium. Les courbes de DRO des cétones de rotation spécifique négative nous ont également permis de justifier l'attribution de la même configuration que nous avions attribuée aux silanes tétrasubstitués de rotation spécifique positive.¹

PARTIE EXPERIMENTALE

Les courbes de dispersion rotatoire ont été enregistrées à l'aide du spectropolarimètre "Spectropol 1 Fica" ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ mole de cétone/litre). Les spectres UV sont mesurés avec le spectrophotomètre Cary 15.

1. α -Naphthyl-2 sila-2-tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène (+). Il a été préparé suivant une méthode que nous avons déjà décrite.¹

2. α -Naphthyl-2 alkyl ou aryl-2-sila-2-trihydro-1,3,4-naphtalène. Les composés de rotation spécifique positive ont été obtenus par action du lithium correspondant sur le silane (+) précédent.^{1, 2} Les principales caractéristiques de ces produits sont les suivantes: a, $R = Me$: $F = 56-58^\circ$; $(\alpha)_D = +90$; IR: Si - Me 1250 cm^{-1} . a', $R = Me$: Le méthyl-2 α -naphthyl-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphtalène (-) est obtenu par action du méthyl-lithium sur le méthoxysilane (-),¹ (α) = -85° ; IR: Si - Me à 1250 cm^{-1} . b, $R = Et$: $F = 84-86^\circ$; $(\alpha)_D = +121^\circ$; IR: Si - Et 1210 et 1005 cm^{-1} . c, $R = nPr$: $F = 73-74^\circ$; $(\alpha)_D = +114^\circ$; IR: Si - nPr 1210 et 1000 cm^{-1} . d, $R = iBu$: Huile ($\alpha)_D = +100^\circ$; IR: Si - iBu à 1450 , 1380 , 1360 , 1210 cm^{-1} . e, $R = \Phi$: Huile ($\alpha)_D = +137^\circ$; IR: Si - Φ 1425 , 1105 et 965 cm^{-1} .

Le méthylphénol α -naphthyl benzylsilane (+) a été obtenu par action du benzyllithium sur le méthylphénol α -naphthylsilane (+). ($\alpha)_D = +604^\circ$; (Litt 22): ($\alpha)_D = +55^\circ$.

3. Préparation des α -silylcétones

Préparation de la cétone (Ib). 4.65 g (15.8 mmoles) d'éthyl-2 α -naphthyl-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphtalène, ($\alpha)_D = +121^\circ$ et 11.67 g (65 mmoles) de N-Bromosuccinimide dans 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone sont portés 4 heures à reflux en présence de 5 mg de peroxyde de benzoyle. Le mélange refroidi est filtré, et le solvant évaporé. Le résidu est dissous dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole puis laissé plusieurs jours au réfrigérateur. On isole 2.7 g de cristaux — $F: 120-122^\circ$ en se décomposant. Ces cristaux sont dissous dans 50 cm^3 d'acétone, 20 cm^3 de benzène et 10 cm^3 d'eau et agités avec 1.8 g d'acétate d'argent pendant 5 heures. On filtre et évapore les solvants sous pression réduite. Le résidu est dissous dans l'éther et lavé à l'eau. Après séchage de la phase éthérée et distillation du solvant, on obtient des cristaux.

Après recristallisation dans benzène-éther de pétrole, on récupère 1.45 g de cristaux: $F = 80^\circ$, ($\alpha)_D = -193^\circ$ (2.5 mg/cm^3 cyclohexane); Spectre IR superposable à celui de la cétone racémique;³ $\nu_{C=O}$: 1580 et 1620 cm^{-1} (intenses).

Les autres cétones cycliques sont obtenues de la même manière, sans isoler le tribromure intermédiaire. Elles sont identifiées par superposition de leurs spectres IR avec ceux des cétones analogues racémiques.³

Cétone (Ia). A partir de 1.8 g de méthyl-2 α -naphthyl-2 sila-2-trihydro-1,3,4-naphtalène, ($\alpha)_D = +90^\circ$, on obtient 0.35 g de cétone $F = 140-141^\circ$; ($\alpha)_D = -129^\circ$ (3.2 mg/cm^3 cyclohexane); IR: $\nu_{C=O}$ $1580-1620 \text{ cm}^{-1}$.

Cétone (Ia'). A partir de 1.35 g de méthyl-2 α -naphthyl-2 sila-2-trihydro-1,3,4-naphtalène, ($\alpha)_D = -85^\circ$, on isole 0.22 g de cétone après chromatographie sur gel de silice. $F = 125-126^\circ$; ($\alpha)_D = +123^\circ$ (1.8 mg/cm^3 cyclohexane); IR: $\nu_{C=O}$ $1580-1620 \text{ cm}^{-1}$.

Cétone (Ic). 5.7 g de n-propyl-2 α -naphthyl-2 sila-2-trihydro-1,3,4-naphtalène traités comme précédemment conduisent après deux chromatographies successives sur gel de silice à 1.45 g de cétone sous forme d'une huile rouge extrêmement visqueuse Spectre infra-rouge superposable à celui de la cétone racémique: $\nu_{C=O}$ 1580 et 1620 cm^{-1} ; ($\alpha)_D = -149^\circ$ (3 mg/cm^3 cyclohexane).

Cétone (Id). 4.95 g d'isobutyl-2- α -naphthyl-2-sila-2-trihydro-1,3,4-naphtalène ($\alpha)_D = +100^\circ$, traités comme dans les autres cas conduisent à 780 mg d'une huile rouge très visqueuse correspondant à la cétone: IR: $\nu_{C=O}$ 1580 et 1620 cm^{-1} ; ($\alpha)_D = -73^\circ$ (3 mg/cm^3 cyclohexane).

Cétone (Ie). A partir de 5.25 g de phénol-2- α -naphthyl-2-sila-2-trihydro-1,3,4-naphtalène, ($\alpha)_D = +137^\circ$, on isole 2.30 g de cétone $F = 104-106^\circ$ (benzène-éther de pétrole); ($\alpha)_D = -270^\circ$ (2.2 mg/cm^3 cyclohexane); IR: $\nu_{C=O}$ 1580 et 1620 cm^{-1} .

Préparation du méthylphénol- α -naphthylbenzoylsilane (-). A partir de 3.2 g de méthylphénol α -naphthyl benzyl silane, ($\alpha)_D = +604^\circ$, on obtient 2.1 g de cétone, $F = 82-83^\circ$ (litt⁵ $68-70^\circ$ pour l'autre isomère); ($\alpha)_D = -10^\circ$ (4.075 mg/cm^3 cyclohexane); IR: $\nu_{C=O}$ 1615 et 1575 cm^{-1} (intenses).

Solvants. Les composés aromatiques ont été distillés, séchés sur sodium et conservés sur tamis moléculaire. L'éther éthylique est distillé sur H_2SO_4 et séché sur sodium. Le tétrahydrofurane est conservé plusieurs semaines sur la potasse puis distillé et conservé sur sodium. Le monoglyme est distillé sur $LiAlH_4$. Le DMF

est séché sur P_2O_5 et distillé, le DMSO distillé sur hydrure de calcium et le HMPT bidistillé sous pression réduite. Le nitrométhane est séché sur $CaCl_2$ et bidistillé. Le nitrobenzène est séché sur $CaCl_2$ et bidistillé sur P_2O_5 . L'acétylacétate d'étyle est séché sur $MgSO_4$ et bidistillé. L'acétate d'éthyle est stocké sur K_2CO_3 , puis distillé sur P_2O_5 . L'acétone est distillée sur $KMnO_4$ et séchée sur Drierite. Le tétrachlorure de carbone est conservé puis distillé sur P_2O_5 . Le cyclohexane est bidistillé et conservé sur sodium. L'acide acétique est distillé une fois en présence d'anhydride acétique puis redistillé seul. Méthanol, éthanol et isopropanol absolus sont traités par l'alcoolate de sodium correspondant et distillés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. Corriu et J. Masse, *Bull. Soc. Chim.* **34** 91 (1969)
- ² R. Corriu et J. Masse, *Tetrahedron Letters* **50**, 5197 (1968)
- ³ R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.* **22**, 321 (1970)
- ⁴ R. Corriu et J. Masse, *Chem. Comm.* 589 (1969)
- ⁵ A. G. Brook et W. W. Limburg, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 832 (1963)
- ⁶ C. Djerassi, R. Riniker et B. Riniker, *Ibid.* **78**, 6377 (1956)
- ⁷ A. Rassat et Ch. Coulombeau, *Bull. Soc. Chim.* **37** 52 (1966)
- ⁸ P. Witz et G. Ourisson, *Ibid.* 627 (1964)
- ⁹ P. Crabbe, *Applications de la dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire optique en chimie organique* 324 et réf. citées, Gauthier-Villars, Paris (1968)
- ¹⁰ C. Djerassi, L. E. Geller et E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **25**, 1 (1960); A. Moscowitz, K. M. Wellman et C. Djerassi, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **50**, 799 (1963)
- ¹¹ J. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem. Int. Edt.* **4**, 838 (1965)
- ¹² W. P. Hayes et C. J. Timmons, *Spectrochim. Acta* **21**, 529 (1965)
- ¹³ R. Corriu, M. Leard et J. Masse, *Bull. Soc. Chim.* **25** 55 (1968)
- ¹⁴ R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.* **15**, 25 (1968)
- ¹⁵ F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *Ibid.* **24**, 101 (1970)
- ¹⁶ L. H. Sommer et P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3898 (1963)
- ¹⁷ F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. Chim.* **14** 56 (1966)
- ¹⁸ A. G. Brook, R. Kivisikk et G. E. Legrow, *Canad. J. Chem.* **43**, 1175 (1965)
- ¹⁹ H. Bock, H. Alt et H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 355 (1969)
- ²⁰ R. Corriu et J. Masse, *Bull. Soc. Chim.* **23** 81 (1970)
- ²¹ V. I. Gol'dansky, O. Yu. Okhlobystin, V. Ya. Rochev, V. V. Khrapov, *J. Organometal. Chem.* **4**, 160 (1964)
- ²² L. H. Sommer et W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5802 (1967)