



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤ Int. Cl.²: C 07 C

45/00

⑫ FASCICULE DU BREVET A5



⑪

616 138

②① Numéro de la demande: 13265/76

⑦③ Titulaire(s):
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

②② Date de dépôt: 20.10.1976

③⑩ Priorité(s): 21.10.1975 FR 75 32978

⑦② Inventeur(s):
Pierre Chabardes, Sainte-Foy-les-Lyon (FR)

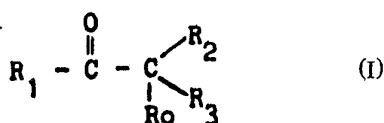
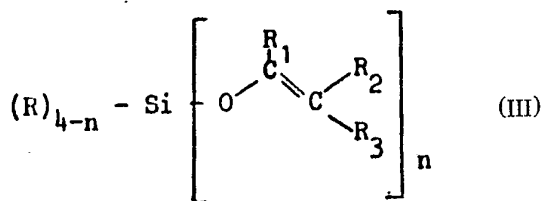
②④ Brevet délivré le: 14.03.1980

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 14.03.1980⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ Procédé de préparation de cétones comportant un atome de carbone aliphatique secondaire ou tertiaire dans au moins l'une des positions en alpha du groupe carbonyle.

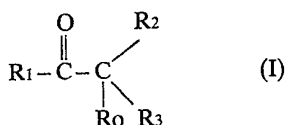
⑤⑦ On prépare les cétones de formule (I) par réaction d'un halogénure d'alcoyle de formule (II) avec un énoxysilane de formule (III) en présence, comme catalyseur, d'un métal des groupes 1b, 2b, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b et 8 de la classification périodique des éléments. Dans les formules, Ro est un radical hydrocarboné aliphatique ou cycloaliphatique, R₁, R₂, R₃ et R sont des radicaux hydrocarbonés, l'un des radicaux R₂ et R₃ pouvant former avec l'autre de ceux-ci, ou avec R₁, un radical hydrocarboné divalent, R₂ et R₃ pouvant en outre être de l'hydrogène. Les radicaux hydrocarbonés peuvent être substitués. n est égal à 1, 2 ou 3.

Ce procédé s'applique notamment à la préparation de méthyl-2-heptène-2 one-6 par réaction d'un propène-2 yloxy triorganosilane avec le chlorhydrate d'isoprène.



REVENDICATIONS

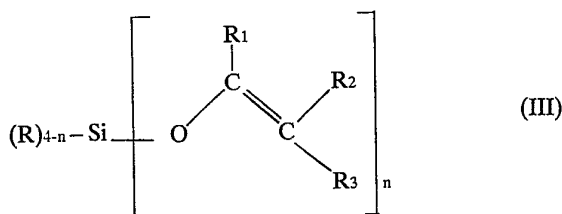
1. Procédé de préparation de cétones comportant un atome de carbone aliphatique secondaire ou tertiaire sur l'une au moins des positions en α du groupe carbonyle, de formule générale:



caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure de formule générale:

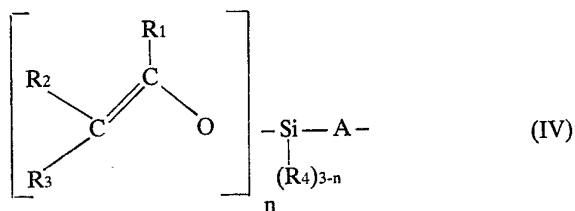


avec un énoxysilane de formule générale:



en présence d'un catalyseur consistant en un métal ou un dérivé d'un métal des groupes 1b, 2b, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b et 8 de la classification périodique des éléments, dans lesquelles formules:

- R₀ est un radical hydrocarboné aliphatique ou cycloaliphatique, saturé ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels inertes, comportant de 1 à 30 atomes de carbone,
- R₁ est un radical hydrocarboné comportant de 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe fonctionnel inerte vis-à-vis des halogénures aliphatiques mis en œuvre dans les conditions de la réaction,
- R₂ et R₃ représentent de l'hydrogène; des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 30 atomes de carbone, ou l'un des radicaux R₂ et R₃ forme avec R₁ un radical hydrocarboné divalent ayant de 3 à 13 atomes de carbone, ou R₂ et R₃ forment ensemble un radical hydrocarboné divalent ayant de 4 à 14 atomes de carbone, R₂ et R₃ pouvant être substitués dans tous les cas par un groupement fonctionnel inerte vis-à-vis des halogénures aliphatiques mis en œuvre,
- X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode,
- n est un nombre entier de 1 à 3
- R représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone, ou, quand n est égal à 1 ou 2, un au plus des radicaux R symbolise un radical de formule générale:



où:

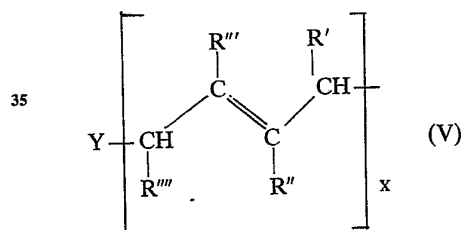
- . R₁, R₂, R₃ et n ont la signification déjà donnée,
- . R₄ est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone, identique ou différent de R,

. A représente un lien valentiel, un atome d'oxygène, un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que R₀ représente: un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitué par un radical cycloalcoyle ou cycloalcényle ayant de 5 à 6 atomes de carbone cycliques; un radical arylalcoyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alcoyle; un radical cycloalcoyle ayant de 5 à 10 atomes de carbone cycliques éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs; un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de préférence de 2 à 25 atomes de carbone et pouvant comporter une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué par un radical cycloalcoyle ou cycloalcényle ayant de 5 à 6 atomes de carbone; un radical alcényle comportant 1 ou plusieurs triples liaisons carbone-carbone et ayant de 2 à 10 atomes de carbone; un radical arylalcényle ayant de 2 à 10 atomes de carbone dans le reste alcényle; un radical cycloalcényle ayant de 5 à 10 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que R₀ représente un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié; un radical cyclohexyle ou cyclohexényle comportant éventuellement de 1 à 3 groupes méthyles.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que R₀ représente un radical alcényle répondant à la formule générale:



dans laquelle:

- . x est un nombre entier allant de 1 à 5,
 - . R', R'', R''' et R'''' identiques ou différents représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes méthyles ou éthyles,
 - . Y représente un atome d'hydrogène; un radical méthyle ou éthyle; un radical cyclohexyle ou cyclohexényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux méthyles.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que R₀ est un radical méthyl-3 butène-2 yle; géranyle; farmésyle.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les radicaux R₁, R₂ et R₃ représentent des radicaux alcoyles linéaires ou ramifiés; cycloalcoyles; arylalcoyles; aryles comportant de 1 à 3 cycles benzéniques formant le cas échéant un système ortho- ou ortho- et péricondensé, éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs; des radicaux alcényles linéaires ou ramifiés, cycloalcényles ou arylalcényles, R₂ et R₃ ne comportant pas de double liaison conjuguée avec la double liaison énoïque de l'énoxysilane; R₁ forme avec R₂ ou R₃ un radical alcoylène ou alcénylène comportant de 3 à 4 atomes de carbone et dont deux atomes de carbone successifs peuvent faire partie d'un cycle hydrocarboné aliphatique ou benzénique ou d'un système de 2 à 4 cycles aliphatiques et/ou benzéniques.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que R₁ est un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R₂ et R₃ identiques ou différents représen-

tent des atomes d'hydrogène ou des radicaux alcoyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que R₁ représente des radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, pentyles, hexyles et R₂ et R₃ représentent des atomes d'hydrogène ou l'un des radicaux précédemment cités pour R₁.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que dans la formule (III) R représente des radicaux alcoyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone; des radicaux cycloalcoyles ayant de 5 à 6 atomes de carbone; des radicaux phényles éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs; des radicaux phénylcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone dans le reste alcoyle.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que R est un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que dans la formule (IV) R₄ représente un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle et A est un radical alcoylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone; un radical cycloalcoylène ayant de 5 à 6 atomes de carbone; un radical phénylène.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseurs un métal ou un dérivé d'un métal pris dans le groupe formé par: Zr, Ti, Mo, W, Nb, Fe, Ru, Pd, Os, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Re, Au, U.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on utilise comme dérivés des métaux, des sels d'acides minéraux ou organiques ou des complexes de métaux avec des donneurs de doublets électroniques.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on utilise comme dérivé métallique un halogénure, un oxyhalogénure, un sulfate, un nitrate, un phosphate, un carbonate, un sel d'acide carboxylique, un sel d'acides organo-sulfoniques, un chélate dérivés de composés β-dicarbonylés.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur exprimée en atome-gramme de métal ou en ions métalliques par mole d'halogénure d'alcoyle peut varier entre 1x10⁻⁵ et 0,4 at.g. ou ion par mole d'halogénure de formule (II).

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la température de la réaction est comprise entre -50 et +200°C et la pression supérieure ou inférieure ou égale à la pression atmosphérique.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les quantités respectives d'énoxysilanes et d'halogénure d'alcoyle sont telles que le nombre de moles d'halogénure d'alcoyle par reste énoxy présent dans l'énoxysilane est d'au plus 5 et, de préférence d'au plus 2.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que les quantités respectives d'énoxysilane et d'halogénure d'alcoyle sont telles que le nombre de moles d'halogénure d'alcoyle est compris entre 2 et 0,1 par reste énoxy présent dans l'énoxysilane.

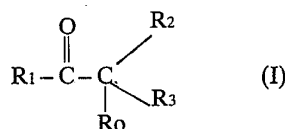
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'on prépare la méthyl-2 heptène-2 one-6 par réaction du chloro-1 méthyl-3 butène-2 avec le triméthylsilyloxy-2 propène, le bis (isopropényloxy) diméthylsilane, le tris(isopropényloxy)méthylsilane.

Les cétones comportant au moins un atome de carbone secondaire ou tertiaire en position α par rapport au groupe carbonyle peuvent être obtenues notamment par alcoylation de cétones possédant un atome d'hydrogène actif en position α, au moyen d'un halogénure d'alcoyle. D'une façon générale cette réaction implique la formation intermédiaire de l'anion énolate par action d'une base forte avec la cétone énolesable, puis la réaction de l'anion avec l'halogénure d'alcoyle choisi; ces deux étapes peuvent dans certains cas être réalisées simultanément. Comme bases propres à provoquer la formation de l'énolate on a utilisé les alcoolates alcalins et notamment les alcoolates alcalins tertiaires (t.butylate de sodium, de potassium); les amidures alcalins (amidure de sodium, de potassium; diméthylamidure de lithium); les dérivés alcalins du triphénylméthane (triphénylméthyl sodium par exemple); les hydrures alcalins ou les bases alcalines telles que la soude ou la potasse. Quelle que soit la base utilisée on a constaté que la réaction d'alcoylation est accompagnée de diverses réactions secondaires donnant naissance à des mélanges complexes de divers produits. Par exemple il peut exister à côté de la cétone monoalcoylée, des composés résultant d'une di- ou polyalcoylation de la cétone, en α et/ou α' du groupe carbonyle; cette polyalcoylation peut intervenir même lorsqu'il n'y a pas d'excès de base alcaline dans le milieu réactionnel, en raison de réactions d'échange du métal alcalin qui se produisent entre l'énolate de départ et la cétone alcoylée produite (cf P. A. Tardella, Tetrahédon Letters 1969 1117-1120); il est particulièrement difficile de contrôler le déroulement de cette polyalcoylation. Un moyen d'y parvenir consiste dans l'addition lente de l'énolate alcalin dans un excès d'halogénure d'alcoyle, toutefois une telle méthode n'offre pas d'intérêt industriel. En définitive il n'existe pas de technique permettant de maîtriser les réactions secondaires de polyalcoylation au cours de la préparation des cétones α alcoylées. Par ailleurs les procédés mettant en œuvre la réaction d'un énolate alcalin avec un halogénure d'alcoyle ou d'une cétone énolesable avec un halogénure d'alcoyle en présence d'une base alcaline (notamment la soude et la potasse) donnent lieu fréquemment à des réactions de céto-lisation aboutissant à la formation de produits lourds.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation de cétones α alcoylées permettant d'éviter les inconvénients liés à la mise en œuvre des procédés utilisant la réaction d'un halogénure d'alcoyle avec un énolate alcalin, que celui-ci soit formé extemporanément ou dans le milieu d'alcoylation.

Par la suite on désignera par «carbone aliphatique secondaire ou tertiaire» tout atome de carbone appartenant à un reste hydrocarboné aliphatique ou cycloaliphatique, saturé ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels inertes vis-à-vis des réactifs utilisés dans les conditions de la réaction. Par «alcoylation» on désignera la fixation sur un atome de carbone d'un reste aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels ou radicaux aromatiques. Le terme «alcoyle inférieur» désigne un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

De manière plus spécifique la présente invention a pour objet un procédé de préparation de cétones comportant au moins un atome de carbone aliphatique secondaire ou tertiaire en α du groupe carbonyle de formule générale:



La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de cétones comportant un atome de carbone aliphatique secondaire ou tertiaire en au moins l'une des positions α du groupe carbonyle.

dans laquelle:

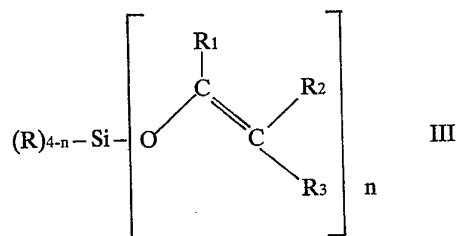
. R_0 est un radical hydrocarboné aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou non éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels inertes, comportant de 1 à 30 atomes de carbone,

. R_1 est un radical hydrocarboné comportant de 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué comme précisé plus loin,

. R_2 et R_3 représentent de l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 30 atomes de carbone, l'un des radicaux R_2 et R_3 pouvant former avec R_1 un radical hydrocarboné divalent ayant de 3 à 13 atomes de carbone, ou R_2 et R_3 forment ensemble un radical hydrocarboné divalent ayant de 4 à 14 atomes de carbone, R_2 et R_3 étant éventuellement substitués comme précisé plus loin, caractérisé en ce que l'on fait réagir un halogénure aliphatique de formule générale:



dans laquelle R_0 a la signification déjà donnée et X représente un atome de chlore, de brome ou d'iode, avec un énoxysilane de formule générale:

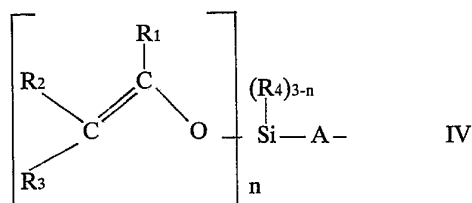


dans laquelle:

. R_1 , R_2 et R_3 ont la signification indiquée ci-avant,

. n est un nombre entier de 1 à 3,

. R représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone, ou, quand n est égal à 1 ou 2, un au plus des radicaux R symbolise un radical de formule générale:



dans laquelle:

. R_1 , R_2 , R_3 et n ont la signification donnée précédemment,

. R_4 est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone, identique ou différent de R ,

. A représente un lien valentiel, un atome d'oxygène, un radical hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur consistant en un métal ou un dérivé d'un métal des groupes 1b, 2b, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b et 8 de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics 45th Edition p. 2).

Dans les formules I à IV les divers symboles représentent plus spécifiquement:

. R_0 un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 25 atomes de carbone éventuellement substitué par un radical cycloalcoyle ou cycloalcényle ayant de 5 à 6 atomes de carbone cycliques; un radical arylalcoyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone dans la partie alcoyle; un radical cycloalcoyle ayant de 5 à 10 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs; un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1

à 25 atomes de carbone et pouvant comporter une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone éthyliques conjuguées ou non, éventuellement substitué par un radical cycloalcoyle ou; cycloalcényle ayant de 5 à 6 atomes de carbone cyclique; un radical alcényle comportant 1 ou plusieurs triples liaisons carbone-carbone et ayant de 2 à 10 atomes de carbone; un radical arylalcényle comportant de 2 à 10 atomes de carbone dans le reste alcényle; un radical cycloalcényle comportant de 5 à 10 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs. R_0 peut être substitué par tout groupe fonctionnel inerte vis-à-vis de l'énoxysilane dans les conditions de la réaction. Comme exemples particuliers de ces groupes fonctionnels on peut citer les groupes NO_2 -; alcoxy inférieurs; alcoxy-carbonyle; nitrile.

. R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, cycloalcoyles ou arylalcoyles tels que ceux définis pour R_0 ; des radicaux aryles comportant de 1 à 3 cycles benzéniques formant le cas échéant un système ortho- ou ortho- et péricondensé, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs; des radicaux alcényles linéaires ou ramifiés, cycloalcényles ou arylalcényles tels que définis pour R_0 avec la restriction que les radicaux R_2 et R_3 ne comportent pas de double liaison éthylique conjuguée avec la double liaison éthylique de l'énoxysilane de formule III; R_1 peut en outre former avec R_2 et R_3 un radical alcoylène ou alcénylène (dans ce cas la double liaison n'étant pas conjuguée avec la double liaison éthylique) comportant de 3 à 4 atomes de carbone et dont deux atomes de carbone successifs peuvent faire partie d'un cycle hydrocarboné aliphatique ou benzénique, ou d'un système de 2 à 4 cycles hydrocarbonés aliphatiques et/ou benzéniques.

Lorsque R_1 , R_2 et R_3 sont substitués, ce peut être par tout groupe fonctionnel inerte vis-à-vis des halogénures aliphatiques mis en œuvre dans les conditions de la réaction comme les

groupes nitro, alcoxy inférieurs, alcoxy-carbonyle, nitrile.

. R , des radicaux alcoyles linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 20 atomes de carbone; des radicaux cycloalcoyles ayant de 5 à 6 atomes de carbone; des radicaux phényles éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux alcoyles inférieurs; des radicaux phénylalcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone dans leur partie alcoyle.

Lorsque n est inférieur à 3 les divers radicaux R portés par un atome de silicium peuvent être identiques ou différents.

. R_4 , des radicaux alcoyles, cycloalcoyles, phényles, phénylalcoyles tels que ceux définis pour R , R_4 pouvant alors être identique ou différent de R .

. A , un radical alcoylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone; un radical alcénylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone; un radical cycloalcoylène ayant de 5 à 6 atomes de carbone; un radical phénylène.

A titre d'exemples spécifiques les divers symboles des formules I à IV représentent:

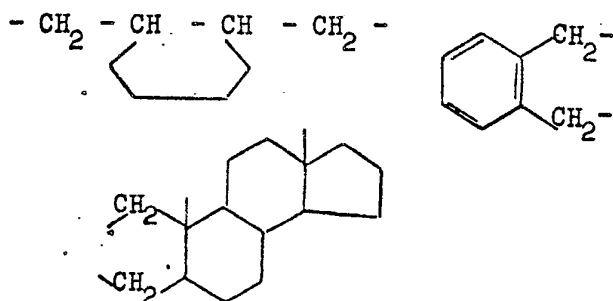
R_0 , un radical alcoyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, pentyle, décyle, pentadécyle; un radical alcoylaryle tel que benzyle, β -phényléthyle; un radical cycloalcoyle tel que cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, triméthyl-2,6,6 cyclohexyle; un radical allyle, méthyl-2 allyle, butène-2 yle, méthyl-2-butène-2- yle, méthyl-4 pentène-3 yle, hexène-3 yle, hexadiène-3,5- yle, diméthyl-2,4 pentène-3 yle, diméthyl-3,4 pentène-3 yle, diméthyl-2,4 pentadiène-2,4 yle, diméthyl-3,7 nonatétraène-2,4,6,8 yle, [triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yle]-9 diméthyl-3,7 nonatétraène-2,4,6,8 yle, diméthyl-3,7 octadiène-2,6 yle, triméthyl-3,7,11 dodécatène-2,6,10 yle, [triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yle]-2 éthyle; un radical phényl-3 propène-2 yle; un radical cycloalcényle comme le radical cyclohexène-2 yle, le radical triméthyl-2,6,6 cyclohexène-2 yle.

R_1 , des radicaux alcoyles, cycloalcoyles, arylalcoyles tels que

ceux cités à titre d'exemple pour R_0 ; des radicaux aryles tels que les radicaux phényles, biphényles, anthracényles, naphthyles, tolyles, xylyles; des radicaux alcényles tels que les radicaux vinyle, allyle, méthallyle, butène-2 yle, méthyl-2 butène-2 yle, butène-1 yle, butadiène-1,3 yle, méthyl-2 butadiène-1,3 yle, méthyl-3 butadiène-1,3 yle, méthyl-4 pentène-3 yle, hexène-3 yle, hexadiène-3,5 yle, méthyl-5 hexadiène-3,5 yle, diméthyl-2,4 pentène-3 yle, diméthyl-3,4 pentène-3 yle, diméthyl-2,4 pentadiène-2,4 yle, diméthyl-3,7 nonatétraène-2,4,6,8 yle, [triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yle]-9 diméthyl-3,7 nonatétraène-2,4,6,8 yle, diméthyl-3,7 octadiène-2,6 yle, triméthyl-3,7,11 dodécatriène-2,6,10 yle, [triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yl]-2 éthyle; un radical phényl-2 vinyle, phényl-3 propène-2 yle; un radical cycloalcényle comme le radical cyclohexène-1 yle, cyclohexène-2 yle, triméthyl-2,6,6 cyclohexène-1 yle, triméthyl-2,6,6 cyclohexène-2 yle.

R_2 et R_3 des radicaux alcoyles, cycloalcoyles, arylalcoyles tels que ceux cités à titre d'exemples pour R_0 ; des radicaux aryles tels que les radicaux phényles, biphényles, anthracényle, naphthyle, tolyles, xylyles; des radicaux alcényles tels que les radicaux allyles; méthallyle; méthyl-3 butène-2 yle; méthyl-3 pentène-2 yle; butène-3 yle; méthyl-3 butène-3 yle; pentadiène-2,4 yle; hexène-2 yle; méthyl-3 hexène-2 yle; diméthyl-2,3 butène-2 yle; cyclopentène-1 ylméthyle; diméthyl-3,4',pentène-2 yle; [cyclohexène-1' yl]-2 éthyle; diméthyl-2,4 pentène-3 yle; diméthyl-2,4 pentadiène-2,4 yle; diméthyl-3,7 nonatétraène-2,4,6,8 yle; diméthyl-3,7 octadiène-2,6 yle; triméthyl-3,7,11 dodécatriène-2,6,10 yle; [triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yle]-2 éthyle; des radicaux cycloalcényles tels que cyclohexène-2 yle; diméthyl-6,6 cyclohexène-2 yle; triméthyl-2,6,6 cyclohexène-2 yle.

Comme exemples de radicaux alcoylènes ou alcénylènes que R_1 peut former avec R_2 ou R_3 on peut citer les radicaux triméthylène, tétraméthylène; butène-2 ylène-1,4; méthyl-2 tétraméthylène ou des radicaux de formule:



R et R_4 , des radicaux méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isopropyle, t-butyle, octyles, décyles pentadécyles; des radicaux cyclohexyle, cyclopentyle; des radicaux phényle, tolyles, xylyles; des radicaux benzyle, β -phényléthyle.

A , un radical méthylène, éthylène, triméthylène, isopropylène, propénylène, cyclohexylène-1,4, p-phénylène.

Parmi les diverses significations indiquées ci-avant, les symboles figurant dans les formules I à IV ont de préférence les suivantes:

R_0 représente un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié; un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 25 atomes de carbone et comportant 1 ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques conjuguées ou non, éventuellement substitué par un radical cyclohexyle ou cyclohexényle qui peuvent être substitués par 1 à 3 radicaux méthyles; un radical cyclohexyle ou cyclohexényle comportant éventuellement de 1 à 3 groupes méthyles.

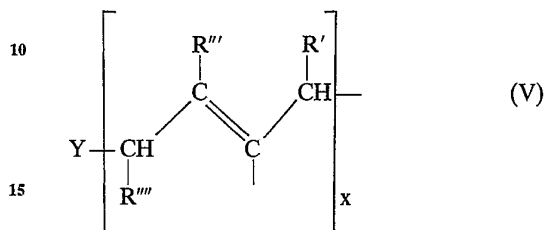
R_1 , est un radical alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R_2 et R_3 identiques ou différents représentent des atomes

d'hydrogène ou des radicaux alcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone,

R représente un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle,

X représente un atome de chlore ou de brome.

Parmi les significations déjà indiquées R_0 représente plus préférentiellement encore un radical de formule générale:



dans laquelle:

x est un nombre entier allant de 1 à 5 et de préférence de 1 à 3,

R' , R'' , R''' et R'''' identiques ou différents représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes méthyles ou éthyles,

Y représente un atome d'hydrogène; un radical méthyle ou éthyle; un radical cyclohexyle ou cyclohexényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux méthyles.

Comme exemple d'halogénures aliphatiques de formule (II) qui peuvent être utilisés dans le procédé de l'invention on peut citer:

des halogénures d'alcoyles comme les chlorure et bromure de méthyle; d'éthyle; de n-propyle; d'isopropyle; de n-butyle; de t-butyle; de n-pentyle; de n-hexyle,

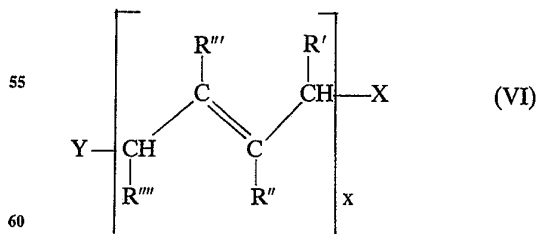
des halogénures d'alcényles tels que: le chlorure d'allyle; le bromure d'allyle; le chlorure de méthallyle; le chloro-1 butène-3; le chloro-1 butène-2; le chloro-1 méthyl-3 butène-3; le bromo-1 méthyl-3 butène-2; le chloro-1 méthyl-2 butène-2; le chloro-1 diméthyl-2,3 butène-2; le chloro-1 diméthyl-3,7 octène-7; le bromo-1 diméthyl-3,7 octène-6; le chloro-1 tétraméthyl-5,5,7,7 octène-2; le chlorure de géranyle; le bromure de géranyle; le chlorure de farnésyle; le chloro-1 tétraméthyl-3,7,11,15 hexadécatétraène-2,6,10,14,

des halogénures de cycloalcoyles ou de cycloalcényles tels que le chlorure de cyclohexyle; le chloro-1 méthyl-2 cyclohexane; le chloro-1 triméthyl-2,6,6 cyclohexane; le chloro-1 cyclohexène-2; le chloro-1 cyclohexène-3; le chloro-1 triméthyl-2,6,6 cyclohexène-2.

des halogénures d'alcynyles comme les chlorure et bromure de propargyle.

des halogénures d'arylalcoyles tels que les chlorure et bromure de benzyle ou de phényl-2 éthyle.

Les halogénures d'alcoyles de formule générale:

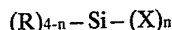


dans laquelle X , Y , R' , R'' , R''' , R'''' et x ont les significations précédemment données, constituent une classe préférée de réactifs propres à la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Parmi les énoxysilanes de formule (III) on peut citer à titre d'exemple non limitatifs:

- le triméthylsilyloxy-2 propène
- le triéthylsilyloxy-2 butène-1
- le méthyl-diéthylsilyloxy-2 butène-2
- le n-propyldiméthylsilyloxy-2 méthyl-3 butène-1
- le triméthylsilyloxy-2 butadiène-1,3
- le phényldiméthylsilyloxy-2 méthyl-3 butène-2
- le méthyl-3 triméthylsilyloxy-2 butadiène-1,3
- le triméthylsilyloxy-2 pentène-1
- le triméthylsilyloxy-2 pentène-2
- le triméthylsilyloxy-3 pentène-2
- le triméthylsilyloxy-3 méthyl-2 pentène-2
- le triméthylsilyloxy-2 méthyl-4 pentène-2
- le triméthylsilyloxy-2 pentadiène-1,4
- le triméthylsilyloxy-3 pentadiène-1,3
- le triméthylsilyloxy-2 méthyl-4 hexadiène-1,4
- le triméthylsilyloxy-2 diméthyl-3,4 hexadiène-1,4
- le triméthylsilyloxy-2 heptène-2
- le triméthylsilyloxy-3 heptène-2
- le triméthylsilyloxy-3 heptène-3
- le triméthylsilyloxy-2 heptène-1
- le triméthylsilyloxy-2 méthyl-4 heptène-1
- le triméthylsilyloxy-2 méthyl-4 heptène-2
- le triméthylsilyloxy-2 méthyl-5 heptadiène-1,5
- le triméthylsilyloxy-2 méthyl-5 heptadiène-2,5
- le triméthylsilyloxy-2 hexadiène-2,5
- le triméthylsilyloxy-2 hexadiène-1,4
- le triméthylsilyloxy-2 hexadiène-1,5
- le triméthylsilyloxy-4 diméthyl-2,6 heptène-3
- le triméthylsilyloxy-2 octène-1
- le triméthylsilyloxy-2 octène-2
- le triméthylsilyloxy-5 méthyl-2 octadiène-1,5
- le triméthylsilyloxy-5 méthyl-2 octadiène-1,4
- le triméthylsilyloxy-1 cyclohexyl-1 éthylène
- le triméthylsilyloxy-1 [cyclohexène-2' yl]-1 éthylène
- le triméthylsilyloxy-1 [triméthyl-2', 6', 6' cyclohexène-2' yl]-1 éthylène
- le triméthylsilyloxy-1 phényl-1 éthylène
- le triméthylsilyloxy-1 phényl-1 propylène
- le triméthylsilyloxy-1 cyclopentène
- le triméthylsilyloxy-1 cyclohexène
- le triméthylsilyloxy-1 méthyl-2 cyclohexène
- le bis [propène-2 yloxy] diméthylsilane
- le tris [propène-2 yloxy] méthylsilane

Les énoxysilanes de formule (III) auxquels on fait appel pour mettre en œuvre le procédé de l'invention sont des produits connus aisément préparés, par exemple par réaction d'un mono-, di- ou trihalogénoorganosilane de formule générale:

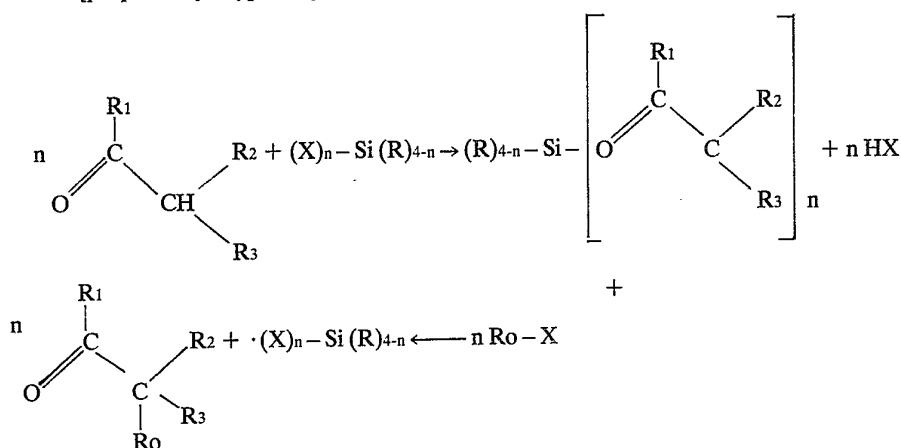


dans laquelle R et n ont la signification déjà donnée et X représente un atome de chlore ou de brome, avec une cétone énolesable, c'est à dire des cétones comportant au moins un atome d'hydrogène sur la position α et/ou α' par rapport au groupe carbonyle. La réaction des halogénoorganosilanes avec les cétones énolesables peut être conduite en présence de chlorure de zinc et d'un accepteur d'hydracide selon le procédé décrit dans le brevet belge 670 769.

Lorsque la cétone énolesable comporte des restes organiques différents de part et d'autre du groupe carbonyle et au moins un atome d'hydrogène sur les atomes de carbone en α et α' de ce même groupe, on obtient un mélange d'énoxysilanes isomères qui peuvent être séparés avant réaction avec l'halogénure d'alcoyle ou utilisés en mélange; on obtient dans ce cas un mélange de cétones alcoylées en α et de cétones alcoylées en α' .

L'énoxysilane résultant de la réaction de la cétone énolesable avec l'halogénoorganosilane peut être isolé avant réaction avec l'halogénure d'alcoyle ou être utilisé à l'état brut sans isolement préalable. Dans ce dernier cas il suffit d'ajouter à la masse réactionnelle résultant de la préparation de l'énoxysilane, la quantité adéquate d'halogénure d'alcoyle et éventuellement un catalyseur.

Le procédé de l'invention se présente en définitive comme un moyen d'alcoylation de cétones comportant au moins un atome d'hydrogène sur le et/ou les atomes de carbone situés en α et/ou α' par rapport au groupe carbonyle, qui met en œuvre successivement la réaction d'une cétone énolesable avec un halogénoorganosilane, puis la réaction de l'énoxysilane formé avec un halogénure d'alcoyle avec formation de la cétone α alcoylée correspondant à la cétone de départ et de l'halogénoorganosilane initial qui peut être utilisé à nouveau pour l'étape de préparation de l'énoxysilane. Sans que l'invention soit en quoi que ce soit limitée à un mécanisme particulier, un tel procédé peut être représenté schématiquement de la façon suivante:



Un tel procédé présente un très grand intérêt industriel car il permet de préparer un nombre pratiquement infini de cétones; par ailleurs la préparation préalable de l'énoxysilane évite les réactions secondaires de polyalcoylation inhérentes aux procédés d'alcoylation directe en présence de bases alcalines, notamment des hydroxydes alcalins, ainsi que les réactions des cétones sur elles-mêmes ou sur les produits de l'alcoylation qui se produisent lors de la réaction de la cétone de départ avec

l'halogénure d'alcoyle dans un milieu fortement basique et conduisent à la formation de produits lourds.

Parmi les métaux qui peuvent être utilisés comme catalyseurs dans le procédé de l'invention on peut citer à titre non limitatif: Zr, Ti, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Pd, Os, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Re, Au ainsi que les lanthanides et les actinides et notamment l'uranium.

Bien que le déroulement de la réaction rende nécessaire la présence d'un métal, la forme sous laquelle celui-ci se présente n'est pas critique et il peut de ce fait se trouver à l'état de métal libre ou sous forme d'un dérivé quelconque, de degré d'oxydation variable; on a constaté en effet que la réaction se déroule même lorsque le métal est à l'état libre; quand on fait appel à un dérivé métallique le reste lié au métal ne joue pas de rôle particulier sur le déroulement de la réaction. Par conséquent on peut faire appel à tous sels organiques ou minéraux ou à tous complexes des métaux ou de leurs dérivés avec des donneurs de doublets électroniques. A titre d'exemples non limitatifs de dérivés métalliques des métaux précités on peut nommer les sels minéraux tels que les halogénures des oxyhalogénures, les sulfates, les nitrates, les carbonates, les sels d'hétéropolyacides tels que les phosphomolybdates, les phosphotungstates, les vanadates; les sels d'acides carboxyliques tels que les acétates, les propionates, formiates, butyrates, hexanoates, heptanoates, octoates stéarates, naphthénates, benzoates; les sels d'acides sulfoniques; les chélates dérivés de composés β -dicarbonylés tels que les β -dicétones. Comme exemples spécifiques de dérivés métalliques peuvent être cités le chlorure d'étain, l'acétate d'étain, le chlorure ferrique, l'acétylacétonate ferrique, le bromure de cobalt, le chlorure de nickel, le chlorure de palladium, le chlorure de ruthénium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le tétrachlorure de zirconium, le trichlorure d'uranium, l'acétylacétonate d'uranyle, le chlorure de rhénium, l'acétylacétonate de zirconyle, l'acétylacétonate de vanadyle, l'acétylacétonate de molybdyle, le chlorure de zinc, l'acétate de zinc, le bromure de zinc.

Lorsque le métal est utilisé à l'état libre il peut être mis en œuvre seul ou déposé sur les supports employés habituellement en catalyse tels que le noir de carbone, l'alumine, la silice, les aluminosilicates, la pierreponce, les carbonates de barium ou de calcium.

La quantité de catalyseur exprimée en nombre d'atomes-grammes de métal ou d'ions métalliques par mole d'halogénure d'alcoyle peut varier dans de larges limites. Généralement une quantité de catalyseur correspondant à une quantité de métal comprise entre 0,00001 et 0,4 atome-gramme ou ion métallique par mole d'halogénure d'alcoyle convient bien; en pratique ces quantités sont comprises entre 0,0001 et 0,2. On pourrait sortir des limites indiquées précédemment mais sans que cela présente d'avantage particulier.

La température à laquelle est conduite la réaction dépend des réactifs mis en œuvre. Généralement une température comprise entre -50 et $+200^{\circ}\text{C}$, et de préférence entre -20 et 150°C convient bien. On peut opérer à pression normale ou à pression inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique, par exemple sous la pression autogène des réactifs dans les conditions de température choisies. Un essai simple permet dans chaque cas de choisir la température adéquate.

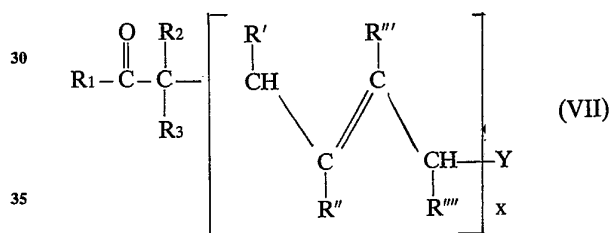
La condensation de l'halogénure d'alcoyle avec l'énoxysilane peut être réalisée indifféremment au sein d'un solvant organique inerte vis-à-vis des réactifs utilisés, ou en absence de tout solvant. Dans le premier cas on peut faire appel à des hydrocarbures aliphatiques (hexane, heptane), cycloaliphatiques (cyclohexane), aromatiques (benzène); à des éthers (oxyde d'éthyle; tétrahydrofurane; diglyme); à des dérivés halogénés (chloroforme, tétrachlorure de carbone); à des nitriles (acétonitrile, propionitrile, benzonitrile); à des carboxamides tertiaires (diméthylformamide, diméthylacétamide, *n*-méthyl-pyrrolidone).

Les quantités d'énoxysilane et d'halogénure aliphatique mis en œuvre pour conduire la réaction peuvent être voisines de la stoechiométrie, c'est-à-dire voisines de 1 mole d'halogénure d'alcoyle par groupe énoxy présent dans l'énoxysilane, ou peuvent s'en écarter largement en utilisant indifféremment un

excès de l'un ou de l'autre des réactifs. Ainsi on pourrait utiliser une quantité d'halogénure d'alcoyle de 5 moles par groupe énoxy engagé dans la réaction mais en général on ne dépasse pas 2 moles d'halogénure d'alcoyle par groupe énoxy. On

opère de préférence avec un excès d'énoxysilane par rapport à l'halogénure d'alcoyle, cet excès n'ayant pas de limite supérieure critique, le composé énoxy pouvant même servir de solvant lorsqu'il est liquide dans les conditions de la réaction. Lorsqu'on ne désire pas utiliser l'énoxysilane comme solvant la quantité mise en œuvre peut être telle que le nombre de moles d'halogénure d'alcoyle par groupe énoxy soit d'au moins 0,1. En définitive les quantités respectives d'halogénure d'alcoyle et d'énoxysilane peuvent être telles que le rapport [nombre de moles d'halogénure] / [nombre de groupes énoxy] soit compris entre 5 et 0,1 et, de préférence entre 2 et 0,1.

Comme cela a déjà été indiqué, le procédé selon l'invention permet de préparer un très grand nombre de cétones. Il présente un intérêt tout particulier pour la préparation de cétones éthyléniques et notamment de cétones comportant dans leur structure des motifs isopréniques. Ces cétones sont d'un très grand intérêt industriel car elles sont utilisées dans le domaine des parfums; d'autres sont des intermédiaires recherchés en synthèse organique. Il en est ainsi de la méthyl-2 heptène-2 one-6 qui est un des maillons de la synthèse de la vitamine A. Plus particulièrement le procédé selon l'invention se prête bien à la synthèse des cétones mono- ou polyisopréniques de formule générale:



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R' , R'' , R''' , R'''' , Y et x ont les significations déjà données.

Parmi les cétones répondant à cette formule figurent notamment:

- la méthyl-2 heptène-2 one-6
- la géranyl acétone
- la farnésylacétone
- la triméthyl-3,6,10 undécadiène-5,9 one-2
- la diméthyl-4,7 octène-6 one-3
- la méthyl-8 nonène-7 one-4
- la diméthyl-2,7 octène-6 one-3
- la diméthyl-2,8 nonène-7 one-4
- l'isopropyl-3 méthyl-6 heptène-5 one-2
- la [méthyl-3 butène-2 yl]-2 cyclohexanone
- la diméthyl-2,8 nonadiène-2,7 one-4
- la propyl-4 méthyl-7 octène-6 one-3
- l'isopropylidène-3 méthyl-6 heptène-5 one-2
- la *n*-pentyl-3 méthyl-6 heptène-5 one-2
- la diméthyl-2,10 undécadiène-2,9 one-6
- la [méthyl-3 butène-2 yl]-5 méthyl-2 heptène-2 one-6
- la triméthyl-2,5,5 heptène-2 one-6
- la diméthyl-6,9 décène-8 one-5
- la diméthyl-2,8 isopropyl-5 nonène-7 one-4
- la méthyl-2 décadiène-2,9 one-6
- l'allyl-5 méthyl-2 heptène-2 one-6

Sur le plan de la pratique, les réactifs peuvent être chargés dans n'importe quel ordre. En fin de réaction les produits non transformés et ceux résultants de la réaction sont séparés par les voies habituelles, par exemple par extraction au moyen de solvants, et/ou par distillation. L'halogénoorganosilane formé

peut être réutilisé soit à l'état brut soit après purification pour la préparation de l'énoxysilane. Le procédé peut être aisément conduit en continu.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique.

Exemple 1

Dans un ballon en verre de 250 cm³ comportant trois tubulures, équipé d'un réfrigérant ascendant, d'un système d'agitation, d'une ampoule de coulée et d'une arrivée d'argon, on charge:

- 75 cm³ d'acétonitrile
- 170 mg de chlorure de zinc
- 97,5 g de triméthylsilyloxy-2 propène (TMSP)

On met l'agitation en marche puis porte le contenu du ballon à reflux (72°C); on ajoute alors en 8 mn 13,75 g de méthyl-3 chloro-1 butène-2. On maintient une heure dans ces conditions puis on distille les produits légers à pression atmosphérique. De cette façon on recueille entre 60,5 et 75°C une fraction composée de triméthylchlorosilane, d'acétonitrile et de TMSP. Le résidu est ensuite distillé sous 15 mm de mercure; on obtient 14,4 g d'une fraction distillant entre 65 et 80°C et contenant 81,4% de méthyl-2 heptène-2 one-6 dosée par chromatographie gaz-liquide. Le rendement par rapport au méthylchlorobutène chargé s'élève à 70,6%.

Exemple 2

On opère comme à l'exemple 1 mais en faisant varier le

Ex	ZnCl ₂ en mg	T° °C	Durée	TMSP en moles	CDI (1) en moles	Solvant		Rdt en MH en % (2)
						Nature	Volume cm ³	
4	34	91	15 mn	0,15	0,0263	HEPTANE	15	43
5	170	86	30 mn	0,796	0,1315	PROPIO- NITRILE	75	65
6	34	92–95	30 mn	0,15	0,0263	BENZO- NITRILE	15	62,5
7	136	92–94	4 h 30	0,15	0,0263	DIMETH- YLFOR- MAMIDE	15	25,2

(1) CDI désigne le chloro-1 méthyl-3 butène-2 ou chlorhydrate d'isoprène

(2) MH désigne la méthylhepténone

Exemples 8 à 10

En opérant comme à l'exemple 3, on a réalisé une série d'expériences dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant, en faisant varier la nature du catalyseur.

Ex	Catalyseur		Tempé- rature en °C	Durée	Rendement en MH %
	Nature	Poids en mg			
8	CuCl	75	74	3 h 30	40,7
9	Acétate de zinc dihydraté	55	72	1 h 30	62,5
10	SnCl ₄	65	53	1 h 30	44,8 (1)

(1) cet essai a été conduit dans 15 cm³ de chlorure de méthylène

Exemple 11

On répète l'expérience de l'exemple 1 mais en chargeant 510 mg de chlorure de zinc et en maintenant la masse réac-

tionnelle 15 mn à 75°C, après quoi on distille les produits légers à pression normale. On recueille de cette façon 165 g d'une fraction distillant entre 70,8 et 75°C dans laquelle on dose le chlorotriméthylsilane par voie chimique (hydrolyse et dosage de l'acide chlorhydrique libéré). On constate que cette fraction contient 91% du chlorotriméthylsilane qui aurait dû se former théoriquement à partir du CDI chargé. On dose également dans cette fraction la totalité du TMSP en excès par rapport au CDI soit $6,25 \times 10^{-1}$ mole.

Le résidu de distillation est ensuite rectifié sous une pression de 15 mm de mercure; on obtient deux fractions:

- une fraction de 0,25 g dans laquelle on dose 50,3% de méthylhepténone par chromatographie gaz/liquide.
- une fraction de 13,7 g distillant entre 45 et 70°C et contenant 85,5% de méthylhepténone.

Le rendement par rapport au CDI chargé s'élève à 71,5%.

Exemple 12

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1 on charge:

- acétonitrile: 25 cm³
- ZnCl₂: 56,6 mg
- TMSP: 32,6 g

Exemple 3

Dans l'appareil utilisé à l'exemple 1 on charge:

- acétonitrile: 15 cm³
- ZnCl₂: 34 mg
- TMSP: 19,5 g

On porte le contenu du ballon à 45–48°C puis on ajoute en 3 mn, 2,75 g de méthylchlorobutène. On maintient 6 h 30 dans ces conditions puis traite la masse réactionnelle comme à l'exemple 1. On recueille 2,90 g d'une fraction dans laquelle on dose 74% de méthylhepténone.

Le rendement par rapport au méthylchlorobutène s'élève à 65,6%.

Exemples 4 à 7

On opère comme à l'exemple 1 en remplaçant l'acétonitrile par différents solvants. Les autres conditions et les résultats figurent dans le tableau suivant:

On porte le contenu du ballon à reflux (72°C) puis on ajoute en 4 mn sous agitation 4,58 g de CDI. On maintient 1 heure dans ces conditions puis on élimine les produits légers: acétonitrile; chlorotriméthylsilane; TMSP en excès, par distillation sous pression réduite; on obtient 57,6 g d'une fraction F₁, distillant entre 68 et 83°C sous 760 mm de mercure puis on récupère 4,75 g d'une fraction distillant entre 90 et 100°C sous 120 mm de mercure et dans laquelle on dose 74% de méthylhepténone. Le rendement par rapport au CDI chargé s'élève à 64%.

On répète l'expérience en chargeant dans le même appareil:

- la fraction F₁
- ZnCl₂ 56,6 mg
- TMSP 5,43 g

puis 4,58 g de CDI dans les mêmes conditions que précédemment. On poursuit le chauffage 1 h 30 puis on traite la masse réactionnelle comme auparavant. On recueille une fraction de produits légers de 60,8 g (F₂), puis 5,40 g d'une fraction dans laquelle on dose 65,4% de méthylhepténone (rendement/CDI chargé: 64%).

On répète une seconde fois l'expérience précédente en ajoutant à la fraction F₂ le légers, 56,6 mg de ZnCl₂ et 5,43 g de TMSP puis 4,58 g de CDI.

La distillation de la masse réactionnelle donne une fraction F₃ de légers pesant 63,5 g et une fraction de 5,6 g contenant 63,3% de méthylhepténone (Rdt/CDI chargé: 65,4%).

Cet exemple montre que l'on peut recycler sans perte de rendement l'acétonitrile et le TMSP bruts.

Exemple 13

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1 on charge:

- acétonitrile: 56 cm³
- ZnCl₂: 56,2 mg
- acétone: 52,1 g
- triéthylamine: 15,15 g

On porte le contenu du ballon à reflux (63°C) puis on ajoute sous agitation en 7 mn 16,3 g de chlorotriméthylsilane. On maintient 1 h 30 à 63°C puis on refroidit à 20°C. On ajoute alors 20,4 g de ZnCl₂. On porte à nouveau à reflux puis ajoute en 3 mn 2,75 g de CDI et maintient 30 mn dans ces conditions. La masse réactionnelle est traitée comme à l'exemple 1. On recueille une fraction de produits légers de 95,7 g (Eb₇₆₀ = 59–81°C) puis une fraction de 6,6 g (Eb₉₅ = 85–115°C) contenant 27,5% de méthylhepténone (Rdt/CDI chargé de 54,6%).

Exemple 14

Dans un ballon en verre de 100 cm³ équipé comme à l'exemple 1 on charge:

- acétonitrile: 30 cm³
- bis(isopropényloxy)diméthylsilane: 12,9 g
- ZnCl₂: 34 mg

On porte à reflux puis ajoute sous agitation 2,75 g de CDI en 30 mn. On maintient 1 h 15 à 82°C puis distille le contenu du ballon sous pression réduite (20 mm de mercure). On obtient 9 g d'une fraction distillant entre 40 et 75°C dans laquelle on dose 22,4% de méthylhepténone (Rdt: 61% par rapport au CDI chargé). On récupère en outre dans les pièges à carboglace/acétone 30,5 g de produits légers.

Exemple 15

Dans un ballon en verre de 50 cm³, équipé comme à l'exemple 1 on charge:

- 5 – acétonitrile: 15 cm³
- tris(isopropényloxy)méthylsilane: 16,05 g
- chlorure de zinc: 11,3 mg

On porte la charge à reflux (82°C) puis ajoute en 3 mn 10 2,75 g de CDI. On maintient 15 mn dans ces conditions puis distille rapidement sous une pression de 30 mm de mercure. On recueille 13,15 g d'une fraction distillant entre 35 et 70°C dans laquelle on dose 13,9% de méthylhepténone (Rdt: 55% par rapport au CDI chargé).

15 En opérant comme à l'exemple 1 on a encore testé qualitativement l'activité catalytique des métaux ou dérivés métalliques suivants: fer en poudre, chlorure ferrique, acétylacétone ferrique, chlorure stanneux (SnCl₂), acétate stanneux, bromure de cobalt (CoBr₂, 2 H₂O); NiCl₂, PdCl₂, RuCl₃, CuCl₂, TiCl₄, 20 ZrCl₄, UCl₃, acétylacétone d'uranyle, ReCl₃; tous se sont révélés de bons catalyseurs de formation de la méthylhepténone.

Exemple 16

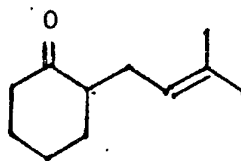
25 Dans un ballon en verre de 50 cm³ équipé comme à l'exemple 1 on charge:

- 17 g de triméthylsilyloxy-1 cyclohexène
- 15 cm³ d'acétonitrile
- 30 – 1,85 g de chlorhydrate d'isoprène à 92%

puis 300 mg de chlorure de zinc – on porte le contenu du ballon à reflux (82°C) sous agitation et maintient 1 h 30 dans ces conditions.

35 Après refroidissement on distille la plus grande partie des produits légers. On obtient ainsi 17 g d'un distillat passant entre 65 et 83°C sous 760 mm de mercure et 20 g de résidu que l'on soumet à une distillation sous pression réduite; on recueille 2 fractions:

- 40 a) 11 g d'un produit distillant entre 70 et 95°C sous 40 mm de mercure constitué en quasi-totalité de l'énosilane de départ.
- b) 3,2 g d'un produit distillant entre 95 et 125°C sous 40 mm de mercure et dans lequel on a dosé par résonance magnétique nucléaire 67% en poids de cétone de formule:



50

Le taux de transformation du chlorhydrate d'isoprène est de 100% et le rendement en cétone par rapport à ce dernier de 55 79,5%.

Exemple 17

Dans l'appareil utilisé à l'exemple 16 on charge:

- 60 – 23 g de triméthylsilyloxypropène à 96% en poids
- 15 cm³ d'acétonitrile
- 3,18 g de chlorure de benzyle
- 170 mg de chlorure de zinc

65

puis on porte le contenu du ballon à reflux (75°C) sous agitation pendant 18 heures. La masse réactionnelle est ensuite

- 59 % de chlorure de benzyle non transformé
- 17,8% de phényl-3 butanone, soit un rendement de 68 % par rapport au chlorure de benzyle transformé.

traitée comme à l'exemple 16. On recueille 3,9 g d'une fraction distillant entre 50 et 110°C sous 15 mm de mercure et dans laquelle on dose par chromatographie gaz-liquide: