

RÉACTION NON CLASSIQUE AU COURS DE L'ALKYLATION DES HALOGÉNURES D'ÉLÉMENTS DE LA COLONNE IVB PAR DES RÉACTIFS DE GRIGNARD; CAS DU TÉTRACHLORURE DE SILICIUM

FRANCK MÉTRAS*, JEAN-CLAUDE LAHOURNÈRE ET JACQUES VALADE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 21 décembre 1970)

SUMMARY

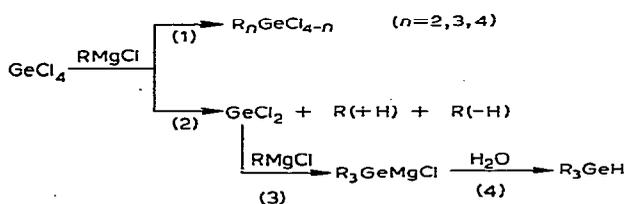
The reaction of sterically hindered Grignard reagents with silicon tetrachloride leads before hydrolysis to important yields of dialkylmonochlorosilanes. The formation of such compounds results from the reduction of SiCl_4 to HSiCl_3 followed by alkylation with the Grignard reagent. The different steps of these transformations are proved by chemical and physicochemical ways.

RÉSUMÉ

L'action de réactifs de Grignard encombrés sur le tétrachlorure de silicium conduit à isoler, avant hydrolyse un fort pourcentage de dialkylmonochlorosilanes. Leur formation résulte d'une réduction de SiCl_4 en HSiCl_3 suivi d'une alkylation par l'organomagnésien considéré. Les différentes étapes de ces transformations sont démontrées par voies chimique et physicochimique.

INTRODUCTION

Nous avons décrit¹ une réaction non classique intervenant entre le tétrachlorure de germanium et certains réactifs de Grignard et aboutissant à la formation de composés à liaisons Ge-Mg suivant :



* Adresse actuelle: Faculté des Sciences, 64-Pau, France.

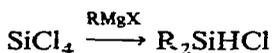
Nous rapportons dans ce mémoire les résultats obtenus parallèlement en série organosilicique par action du tétrachlorure de silicium sur certains organomagnésiens.

La transformation sous l'action d'un organomagnésien d'une liaison Si-X d'un tétrahalogénure de Silicium en liaison Si-H a été signalée par Schott et Meyer² qui rapportent la formation, d'une part de liaisons Si-H, d'autre part de liaisons Si-Si, lors de l'action de réactifs de Grignard encombrés R=s-C₄H₉ et t-C₄H₉ sur le tétrabromure de silicium.

Les auteurs admettent la réduction Si-Br → Si-H non pas sur SiBr₄ lui-même mais par l'intermédiaire d'un dérivé organohalogénosilicié Br-Si(Br, R)₃ dont le degré de substitution n'est pas précisé.

Nous avons pour notre part observé, qu'à température de reflux de l'éther, le tétrachlorure de silicium peut avoir un comportement très particulier vis-à-vis de réactifs de Grignard et ne pas conduire seulement aux organochlorosilanes attendus.

En effet, lorsque nous avons fait réagir certains organomagnésiens sur le tétrachlorure de silicium, nous avons constaté dans quelques cas, la présence de quantités importantes d'organosilanes du type R₂SiHCl.



Cette réaction, jamais signalée en série organosilicique à partir du tétrachlorure de silicium, a retenu notre attention^{3,4}, les produits isolés R₂SiHCl provenant d'un processus de réduction sélective ménageant une liaison SiCl.

I. DESCRIPTION DES RÉSULTATS ET INFLUENCE DE PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX SUR LE PROCESSUS DE RÉDUCTION

A. Description des résultats

Nous avons réalisé une série de quatre expériences à partir d'organomagnésiens différents; pour trois d'entre eux le groupe organique utilisé présente un encombrement stérique très important. Les résultats rassemblés dans le Tableau 1, ont été obtenus pour les conditions expérimentales suivantes:

Proportions de réactifs: SiCl₄(moles)/RMgX(moles)=2

Température de réaction: mélange des réactifs à 0° puis reflux (environ 42°) pendant 4 h.

Extraction des produits sans hydrolyse.

TABLEAU 1
RÉSULTATS

RMgX	RSiCl ₃	R ₂ SiHCl	R(-H)
c-C ₆ H ₁₁ MgCl	9%	41%	identifié
c-C ₃ H ₉ MgCl	17%	26%	identifié
i-C ₃ H ₇ MgCl	75%	environ 8%	identifié
i-C ₄ H ₉ MgCl	72%	0%	absent
c-C ₆ H ₁₁ CH ₂ MgCl	79%	0%	absent

II. MÉCANISME DE FORMATION DE LA LIAISON Si-H: RÉDUCTION DIRECTE PAR L'ORGANO-MAGNÉSIE

Nous allons envisager ci-dessous diverses hypothèses pouvant justifier la formation de composés à liaisons Si-H lors de l'alkylation par voie magnésienne du tétrachlorure de silicium; leur étude critique, par l'intermédiaire des expériences qu'elle a suggérées, nous permettra de dégager le processus le plus probable de la réaction.

A. Exposé des diverses hypothèses

Compte tenu des résultats acquis, on pouvait envisager deux types d'hypothèses:

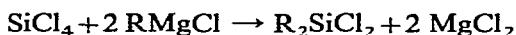
Ou bien la liaison Si-H prend naissance par réduction directe d'une liaison Si-Cl;

Ou bien l'on doit admettre le passage par un intermédiaire à liaison Si-Mg qui, sous l'action d'un composé à hydrogène mobile, conduit à la liaison Si-H.

Dans l'une ou l'autre de ces hypothèses, le mécanisme peut être envisagé: soit au niveau d'un dérivé de substitution, organochlorosilane (1a; 2a); soit au niveau du tétrachlorure de silicium lui-même (1b; 2b).

(1). Réduction directe d'une liaison Si-Cl

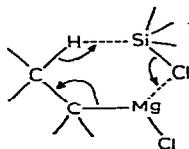
(a). Au niveau d'un organochlorosilane. Ce mécanisme met en jeu deux étapes: dans un premier temps, la substitution progressive des atomes de chlore liés au silicium jusqu'au terme ultime toléré par l'encombrement stérique, soit R_2SiCl_2 :



Dans une seconde étape, le groupe organique R de l'organomagnésien qui ne peut réaliser une nouvelle substitution par suite de la gêne stérique au niveau du silicium, intervient par un de ses hydrogènes et réduit une liaison Si-Cl:

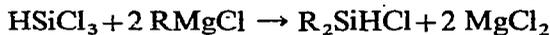


Il s'agit là d'un processus comparable à celui proposé en série carbonée dans le cas de cétones encombrées et qu'ont invoqué, en série organosilicique, Schott et Meyer². Ce mécanisme fait intervenir l'hydrogène en β de l'organomagnésien au cours d'un transfert à six centres:



Nous verrons plus loin qu'il est facile d'infirmer cette hypothèse dans le cas d'organochlorosilanes et pour nos conditions expérimentales.

(b). Au niveau du tétrachlorure de silicium. Au lieu d'intervenir, comme dans le cas précédent, au niveau d'un dérivé substitué, on peut envisager que la réduction a lieu directement sur le tétrachlorure de silicium avec formation de trichlorosilane $HSiCl_3$ qui réagit spontanément sur l'organomagnésien.

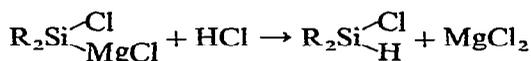
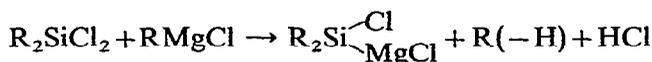


Notons que Selin et West⁵ ont avancé un mécanisme analogue pour expliquer la présence de composés à liaisons Si-H parmi les produits de réaction du tétrachlorure de silicium sur les magnésiens du chlorure de méthyl-2 cyclohexyle ou du bromure de méthyl-2 cyclohexyle.

En fait, ils ne font qu'émettre une hypothèse: aucun composé à liaison Si-H n'est isolé ni caractérisé expérimentalement.

(2). *Passage par un magnésien silicié*

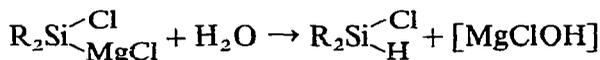
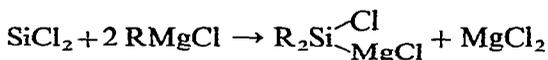
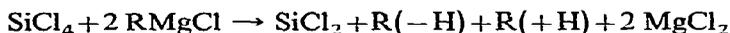
(a). *A partir d'un organochlorosilane.* À partir du dérivé de disubstitution du type R_2SiCl_2 provenant de SiCl_4 comme indiqué précédemment en (1a) on peut également concevoir un intermédiaire comportant une liaison Si-Mg obtenue par échange fonctionnel et évoluant vers la liaison Si-H suivant:



Une hypothèse du même genre a été envisagée dans un cas très particulier en série organosilicique⁶ et vérifiée par nous-même dans le cas du tétrachlorure de germanium¹.

(b). *A partir du tétrachlorure de silicium.* Outre le processus ci-dessus, on peut envisager un autre mécanisme faisant intervenir un changement de valence de l'atome de silicium sous l'action de l'organomagnésien.

Il s'agit alors d'un phénomène de réduction portant non plus directement sur la liaison Si-Cl, mais sur l'atome de silicium.

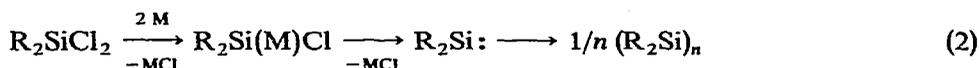


Cette hypothèse résulte d'une analogie que l'on peut établir avec la série organogermaniée⁷ et dont nous avons fait état dans un précédent mémoire¹.

Dans le cas présent, ce processus est improbable: le changement de valence de l'atome de silicium à partir de SiCl_4 ou d'organochlorosilanes n'est décrit que dans des conditions expérimentales bien précises⁸. Il s'agit d'études portant soit sur l'équi-



soit sur des réactions du type:



décrite uniquement pour $\text{M} = \text{Li}$ ou Na et des dérivés diorganosiliciés.

On peut, dans notre cas, imaginer l'intervention du magnésium libre dans le milieu suivant :



mais cette hypothèse se trouve infirmée puisque le processus de réduction n'est plus observé sur des organochlorosilanes (voir ci-dessous *B1*). En outre, nous verrons dans la partie expérimentale qu'il ne nous a pas été possible de mettre en évidence des polysilanes comme le laisse prévoir l'équation (2) ci-dessus.

B. Étude critique des différentes hypothèses

Remarques préliminaires. Dans les trois expériences qui ont conduit à la mise en évidence d'un produit de réduction, nous avons toujours caractérisé, outre le carbure insaturé $\text{R}(-\text{H})$, le carbure saturé $\text{R}(+\text{H})$.

Nous avons employé de très grandes quantités de SiCl_4 qui contient toujours un peu d'acide chlorhydrique dissous. L'origine de ce carbure saturé paraît donc être la réaction de HCl sur le magnésien.

Le phénomène de réduction a été observé dans les meilleures conditions pour un large excès de tétrachlorure de silicium. Cette observation rend plus probable un processus faisant intervenir SiCl_4 lui-même, plutôt que R_2SiCl_2 dont la concentration est beaucoup plus faible; c'est ce que nous allons montrer en premier lieu.

(1). *Infirmation d'une réduction au niveau d'un organochlorosilane*

Nous avons mis en présence un produit de substitution de SiCl_4 le dicyclohexyldichlorosilane ($\text{c-C}_6\text{H}_{11}$)₂ SiCl_2 avec le chlorure de cyclohexylmagnésium au reflux de l'éther. Cette expérience n'a conduit à aucun dérivé de réduction. Il ne se produit d'ailleurs aucune réaction; le dicyclohexyldichlorosilane est intégralement récupéré après hydrolyse sous forme de dicyclohexylsilanediol ($\text{c-C}_6\text{H}_{11}$)₂ $\text{Si}(\text{OH})_2$. Il y a donc lieu de rejeter tout mécanisme faisant intervenir, en tant qu'intermédiaire chimique, un organochlorosilane.

Remarquons qu'une tentative d'explication de la réduction à partir du dérivé monoalkylé RSiCl_3 ne peut être non plus retenue. Nous avons en effet montré que le chlorure de cyclohexylmagnésium ne provoquait pas la formation de liaisons Si-H par réaction au reflux de l'éther avec le cyclohexyltrichlorosilane.

(2). *Infirmation du passage par un magnésien silicié*

(a). *Possibilité d'hydrolyse.* Cette éventualité, comme nous l'avons vu, est peu probable. Néanmoins, nous avons voulu l'éliminer expérimentalement. Nous avons eu recours à la spectrographie infrarouge qui, en autorisant l'analyse permanente dans la région de vibration de valence $\nu(\text{SiH})$ du milieu réactionnel à l'abri de toute humidité atmosphérique, évite des manipulations pouvant entraîner l'hydrolyse fortuite. Pour cela, nous avons directement relié une cellule infrarouge au milieu réactionnel, suivant un montage que nous avons déjà décrit¹. Nous avons repris l'expérience relative à l'action du tétrachlorure de silicium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium dans les conditions expérimentales de la mise en évidence du phénomène de réduction. Les résultats sont rassemblés dans la Figure 1.

L'examen de ces spectres démontre que la présence de dialkylmonochlorosilane au sein du milieu réactionnel n'est pas liée à l'hydrolyse. On pointe en effet à 2139 cm^{-1} (spectre 3), la bande de vibration fondamentale $\nu(\text{SiH})$ caractéristique du

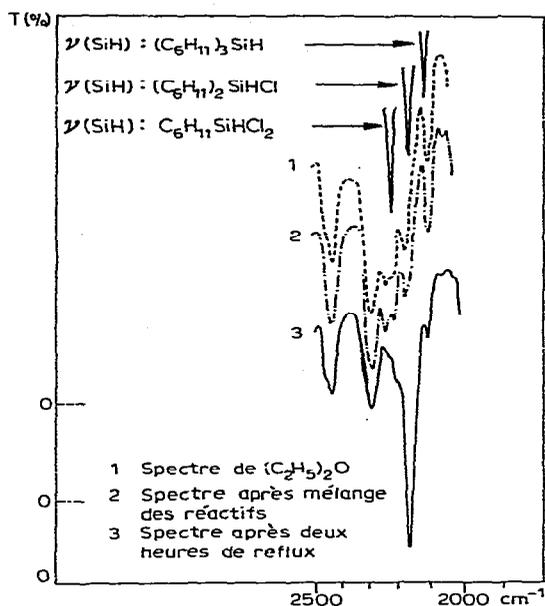
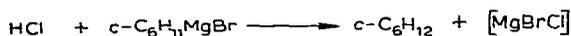
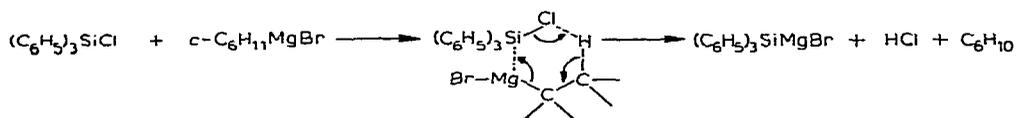


Fig. 1. Étude spectrographique de l'évolution du milieu réactionnel $\text{SiCl}_4 + c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ à l'abri de toute hydrolyse.

dicyclohexylmonochlorosilane en l'absence certaine d'eau. Cette expérience autorise donc à rejeter tout mécanisme faisant appel à l'hydrolyse d'une éventuelle liaison Si-Mg.

(b). *Coupage par l'acide chlorhydrique.* Les auteurs ayant émis cette hypothèse⁶ envisageaient le schéma réactionnel suivant :



Ce processus nous paraît critiquable à deux points de vue :

Le transfert concerté nécessite le rapprochement de quatre atomes, deux à deux, dans des conditions de polarisation plutôt défavorables.

L'acide chlorhydrique ne réagit que sur la liaison C-Mg (formation de cyclohexane) et non sur la liaison Si-Mg (formation de liaison Si-H).

Appliqué à notre cas, ce processus qui expliquerait la formation simultanée de la liaison Si-H, du carbure saturé R(+H) et de l'oléfine R(-H) dont nous avons signalé la présence aux remarques préliminaires, doit également permettre la mise en évidence de quantités importantes de composés à liaisons Si-Si, d'autant plus que nos expériences ont été réalisées avec un excès de SiCl_4 .

Par spectrographie infrarouge la caractérisation d'une liaison Si-Si est très délicate; en effet, la bande de vibration fondamentale de valence de ce vibreur vers 450 cm^{-1} est, dans les cas les plus favorables d'intensité extrêmement faible si bien que son absence d'un spectre, ce que nous avons vérifié à propos de nos résidus de distillation, n'est pas une preuve suffisante pour infirmer l'existence d'une telle liaison. En revanche, il existe un test chimique (traitement à la potasse alcoolique avec dégagement d'hydrogène) qui est plus probant.

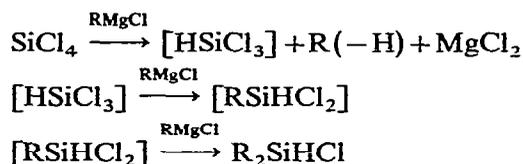
Ce test s'est avéré négatif sur les deux résidus de distillation isolés pour $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ et $\text{c-C}_5\text{H}_9$. Nous avons d'ailleurs déjà précisé qu'il s'agissait de polymères polysiloxaniques. (Commentaires du Tableau 1.)

Nous sommes donc amenés à rejeter cet autre type de mécanisme.

Notons au passage que nos résultats sont assez sensiblement différents de ceux décrits par Schott et Meyer² à propos de l'action de SiBr_4 sur $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ et $\text{s-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$. Ils observent en effet dans ces deux cas, la formation quasi unique d'un polymère à taux élevé de liaisons Si-H et Si-Si.

(3). Réduction directe au niveau de SiCl_4

Nous avons finalement envisagé l'hypothèse de la réduction directe sur le tétrachlorure de silicium. On peut la schématiser ainsi:



Nous envisagerons successivement à l'appui de cette hypothèse différents arguments expérimentaux:

Le mode de réactivité du trichlorosilane sur les organomagnésiens $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$, $\text{c-C}_5\text{H}_9\text{MgCl}$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ pour diverses conditions expérimentales.

L'intervention probable de l'H en β du magnésien: en étudiant le cas d'organomagnésiens à caractère réducteur nul $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ et néopentyl $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgCl}$, puis celui du chlorure de cyclohexylmagnésium β deutérié.

(a). Conditions d'isolement des différents termes de substitution par voie magnésienne sur le trichlorosilane: RSiHCl_2 , R_2SiHCl , R_3SiH . Dans le mécanisme proposé ci-dessus, le produit de réduction isolé R_2SiHCl résulte de deux substitutions successives sur le trichlorosilane. Nous avons vérifié qu'il est normal dans nos conditions expérimentales de ne pas isoler les termes de mono et de trisubstitution (RSiHCl_2 et R_3SiH) (Tableau 2). Le trichlorosilane, naissant au sein même du milieu réactionnel, peut être considéré en effet comme très en défaut par rapport au magnésien.

En résumé, cette série d'expériences montre:

Que le dérivé de monosubstitution RSiHCl_2 existe mais n'est isolé en présence d'un excès d'organomagnésien que pour des conditions thermiques suffisamment douces: 4°.

Que pour $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{c-C}_5\text{H}_9$, le terme ultime de substitution par voie magnésienne sur HSiCl_3 au reflux de l'éther est le dérivé R_2SiHCl caractérisé après hydrolyse sous forme de monosiloxane $(\text{R}_2\text{SiH})_2\text{O}$. Ce résultat avait été déjà indiqué pour $R = \text{i-C}_3\text{H}_7$ par Gilman et Clark⁹.

On confirme ainsi que, dans l'hypothèse d'une réduction, au reflux de l'éther,

TABLEAU 2

RÉSULTATS

RMgX	HSiCl ₃ / RMgX	RSiHCl ₂ (%)	R ₂ SiHCl (%)	R ₃ SiH (%)	Temp. (°C)
c-C ₆ H ₁₁ MgCl	1	66	11	0	4
c-C ₆ H ₁₁ MgCl	1/5	0	86 ^a	0	35
c-C ₅ H ₉ MgCl	1/5	0	80 ^a	0	35
i-C ₃ H ₇ MgCl	1/5	0	86 ^a	0	35

^a Dans ces trois cas, les produits ont été isolés et caractérisés, après hydrolyse du milieu réactionnel, sous forme de tétraalkylsiloxanes: (R₂SiH)₂O.

du tétrachlorure de silicium en trichlorosilane, ce dernier évolue immédiatement vers le dialkylmonochlorosilane seul produit de réduction isolé.

(b). *Caractère réducteur de la molécule d'organomagnésien.* Nous avons essayé enfin d'apporter quelques preuves directes à l'appui du rôle réducteur de la molécule d'organomagnésien. On considère en général l'hydrogène en β du magnésium comme responsable du comportement non classique de certaines molécules RMgX (par exemple, réaction anormale sur les carbonyles encombrés). Ce caractère réducteur est nul en série aromatique et néopentylique et a été vérifié pour la série aliphatique au moyen de molécules marquées au deutérium¹⁰.

En utilisant un protocole expérimental identique à celui ayant donné lieu aux résultats du Tableau 1, nous avons envisagé l'action sur le tétrachlorure de silicium du bromure de phénylmagnésium du chlorure de néopentylmagnésium et du chlorure de cyclohexylmagnésium deutérié.

Dans le cas du bromure de phénylmagnésium nous n'avons isolé que le phényl-trichlorosilane (Rdt. 80 %) à l'exclusion de tout produit présentant une liaison SiH.

On n'observe donc pas de réduction, comme on pouvait s'y attendre, d'une liaison Si-Cl par le bromure de phénylmagnésium.

Dans le cas du chlorure de néopentylmagnésium, nous n'avons observé aucune réaction; en particulier l'étude du milieu réactionnel par spectroscopie infrarouge n'a pas permis la mise en évidence de la formation d'un dérivé quelconque à liaison Si-H. (Notons que par infrarouge nous avons vérifié qu'il était possible de détecter dans nos conditions expérimentales 1 % de composé à liaison Si-H quel que soit le dérivé organosilicié envisagé.)

À partir du chlorure de cyclohexylmagnésium deutérié nous avons pu isoler le dicyclohexylmonochlorosilane, après hydrolyse, sous forme de tétracyclohexylsiloxane. Son spectre infrarouge, comme le montre la Figure 2 révèle la présence de la liaison Si-D (taux de deutériation 28 % déterminé par RMN). Voir par ailleurs la partie expérimentale.

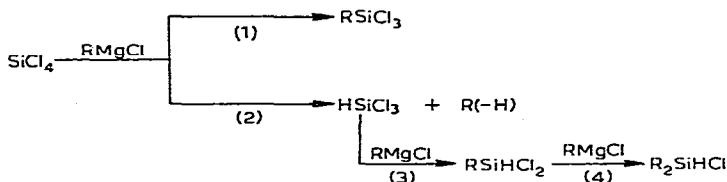
Cette expérience est importante à deux points de vue:

Elle permet tout d'abord d'éliminer l'hypothèse du rôle éventuel de donneur d'hydrogène de l'éther; cette information est ici très précieuse puisque nous avons noté par ailleurs le non inertie de l'éther vis à vis du tétrachlorure de silicium dans la formation de polysiloxanes.

Ensuite, elle démontre bien que le processus de réduction est directement lié au caractère réducteur de l'organomagnésien.

RESUMÉ ET CONCLUSION

En résumé, dans nos conditions expérimentales, au reflux de l'éther, l'action "non classique" des organomagnésiens sur le tétrachlorure de silicium peut être représentée par la série des transformations:



L'ensemble des réactions (2), (3), (4), est en accord avec les observations suivantes:

Disparition du processus de réduction lorsqu'on part d'un organochlorosilane $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$, $n \neq 0$ et 4;

Existence de la réduction, même pour un excès de tétrachlorure de silicium par rapport à l'organomagnésien;

Pointage en spectrographie infrarouge de la bande de vibration $\nu(\text{SiH})$ avant toute hydrolyse;

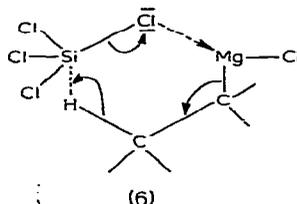
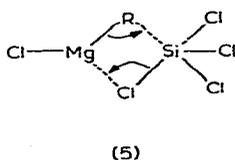
Formation de l'oléfine R(-H) ;

R_2SiHCl : terme ultime de substitution par voie magnésienne sur le trichlorosilane;

Caractère réducteur de l'organomagnésien: formation d'une liaison Si-D à partir du chlorure de cyclohexylmagnésium marqué par du deutérium;

Grande réactivité du trichlorosilane.

La formation de la liaison Si-H au reflux d'éther résulte d'une compétition au niveau du tétrachlorure de silicium entre la réaction classique de substitution suivant (5) et la réduction que nous proposons suivant le transfert (6).



Plus (5) est défavorisée, plus se manifeste le processus de réduction (6). Lorsque R est de faible volume, la protection de la liaison C-Mg est faible et la substitution seule se déroule: $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\dots$ Lorsque R devient trop encombrant, (5) est fortement inhibée et (6) est observée: $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $c\text{-C}_5\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\dots$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Action du tétrachlorure de silicium sur les réactifs de Grignard

(A). *Cas de chlorure de cyclohexylmagnésium.* Dans un ballon de Grignard à quatre tubulures, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'un puits

thermométrique, et d'une ampoule à brome, l'ensemble étant maintenu sous atmosphère d'hélium et à l'abri de l'humidité, on verse 170 g (1 mole) de tétrachlorure de silicium refroidi à 4° par un bain eau-glace. On ajoute alors goutte à goutte en 1 h environ, 0.5 mole d'une solution de chlorure de cyclohexylmagnésium dans l'éther, préparée sous helium selon la méthode habituelle et préalablement filtrée. L'addition achevée, le milieu réactionnel est limpide (absence de précipité de $MgCl_2$). On laisse alors remonter la température puis chauffe à l'aide d'un bain d'huile au reflux (42° : température d'ébullition du mélange $SiCl_4$ /éther) pendant 4 h. Le milieu réactionnel devient progressivement pâteux, puis se prend en masse sous forme d'un précipité gris-blanc. L'hydrolyse en vue d'une extraction du milieu réactionnel étant ici exclue, on extrait au Kumagawa à l'aide d'éther anhydre sous helium et à l'abri de l'humidité, afin de séparer le chlorure de magnésium. La phase liquide est ensuite concentrée par élimination de l'éther et du tétrachlorure de silicium en excès. On procède enfin à une distillation du mélange résiduel et sépare: fraction 1, Eb. 79–83°/760 mm, 3 g; fraction 2, Eb. 56°/25 mm, 0.9 g; fraction 3, Eb. 95–96°/25 mm, 10 g; fraction 4, Eb. 104–105°/1.5 mm, 16 g; fraction 5, résidus indistillables, 11 g. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la fraction 1 indique qu'il s'agit d'un mélange de 53% de cyclohexène et de 47% de cyclohexane. La fraction 2 est du chlorure de cyclohexyle provenant de la préparation de l'organomagnésien. La fraction 3 est identifiée au cyclohexyltrichlorosilane (Rdt. 9%). Ce produit déjà décrit^{11,12} présente les caractéristiques physiques suivantes: n_D^{20} 1.4763; d_4^{20} 1.2147 (Trouvé: Cl, 48.20; Si, 12.92. $C_6H_{11}SiCl_3$ calc.: Cl, 48.96; Si, 12.87%). La fraction 4 est identifiée au dicyclohexylmonochlorosilane ($c-C_6H_{11}$)₂SiHCl (Rdt. 41%). Ce composé, isolé à notre connaissance pour la première fois, présente les caractéristiques suivantes: Eb. 104–105°/1.5 mm; n_D^{20} 1.4963; d_4^{20} 1.0090. (Trouvé: C, 62.14; H, 10.09; Cl, 15.49; Si, 12.11. $C_{12}H_{23}ClSi$ calc.: C, 62.47; H, 9.98; Cl, 15.40; Si, 12.14%). Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH: vibration de valence $\nu(SiH)$ à 2137 cm^{-1} , vibrations de déformation $\delta(SiH)$ à 794 cm^{-1} $\gamma(SiH)$ à 787 cm^{-1} . Nous avons également caractérisé le dicyclohexylmonochlorosilane par son produit d'hydrolyse.

Dans un ballon de Grignard de 100 cm^3 équipé d'une ampoule à brome et d'une agitation mécanique, on place de la glace pilée. On ajoute alors lentement, en 1 h environ, 16 g (0.068 mole) de dicyclohexylmonochlorosilane en solution dans 30 cm^3 d'éther. L'addition terminée, on extrait le mélange à l'éther, lave la solution étherée à l'aide d'une solution à 10% de carbonate de sodium, puis la sèche sur le sulfate de sodium. On chasse enfin l'éther et distille le résidu liquide. On obtient une seule fraction, Eb. 195–200°/1.75 mm, 11 g, identifiée au tétracyclohexylsiloxane (Rendement 80%). Ce composé, non décrit à ce jour, présente les caractéristiques suivantes: Eb. 195–200°/1.75 mm; n_D^{20} 1.5052; d_4^{20} 0.9728. (Trouvé: C, 70.93; H, 11.33; Si, 13.78. $C_{24}H_{46}OSi_2$ calc.: C, 70.95; H, 11.13; Si, 13.79%). Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH, vibration de valence $\nu(SiH)$ à 2097 cm^{-1} , vibration de déformation $\delta(SiH)$ à 807 cm^{-1} et du vibreur $SiOSi$, ν_a à 1035 cm^{-1} (réf. 13). Etant donné l'importance en poids de la fraction 5 résiduelle, nous avons tenu à en déterminer la nature. Nous revenons sur ce problème plus loin.

(B). *Cas du chlorure de cyclopentylmagnésium.* Dans des conditions opératoires analogues au cas envisagé précédemment, nous avons fait réagir 170 g (1 mole)

de tétrachlorure de silicium préalablement refroidi à 4° et 0.5 mole, ajoutée goutte à goutte en 1 h environ, d'une solution dans l'éther de chlorure de cyclopentylmagnésium. Après reflux du mélange pendant 4 h, extraction au Kumagawa, la phase liquide d'extraction a été concentrée puis soumise à une distillation fractionnée. Nous avons ainsi séparé: fraction 1, Eb. 36–57°/760 mm; fraction 2, Eb. 114°/760 mm, 1 g; fraction 3, Eb. 81°/25 mm, 17.5 g; fraction 4, Eb. 79–84°/0.4 mm, 9 g; fraction 5, résidus indistillables, 16 g. La fraction 1 est un mélange éther, tétrachlorure de silicium, cyclopentane, cyclopentène. On l'hydrolyse pour détruire le tétrachlorure de silicium et la phase étherée résiduelle est lavée et séchée. Par chromatographie en phase gazeuse on caractérise un mélange de 50 % de cyclopentène et 50 % de cyclopentane. La fraction 2 est du chlorure de cyclopentyle provenant de la préparation de l'organomagnésien. La fraction 3 est du cyclopentyltrichlorosilane déjà décrit¹⁴ (Rdt. 17 %) dont les constantes physiques sont: Eb. 81°/25 mm; n_D^{20} 1.4711; d_4^{20} 1.2434. (Trouvé: C, 29.66; H, 4.58; Cl, 51.20; Si, 13.68. $C_5H_9Cl_3Si$ calc.: C, 29.48; H, 4.42; Cl, 52.33; Si, 13.76 %.) La fraction 4 est identifiée au dicyclopentylmonochlorosilane ($(c-C_5H_9)_2SiHCl$ (Rdt. 26 %). Ce composé isolé à notre connaissance pour la première fois, présente les caractéristiques physiques suivantes: Eb. 80°/0.4 mm; n_D^{20} 1.4919; d_4^{20} 1.0073. Trouvé: C, 60.27; H, 9.52; Cl, 17.81; Si, 13.71. $C_{10}H_{19}ClSi$ calc.: C, 59.26; H, 9.38; Cl, 17.6; Si, 13.61 %.) Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH: vibration de valence $\nu(SiH)$ à 2140 cm^{-1} , vibrations de déformation $\delta(SiH)$ à 798 cm^{-1} , $\gamma(SiH)$ à 789 cm^{-1} . Comme précédemment, nous avons caractérisé le dicyclopentylmonochlorosilane par son produit d'hydrolyse. Le protocole expérimental est le même: par hydrolyse de 10 g (0.049 mole) de dicyclopentylmonochlorosilane on obtient après extraction de l'éther et élimination de l'éther, 7 g (Rdt. 81 %) de tétracyclopentylsiloxane. Ce composé isolé pour la première fois présente les caractéristiques suivantes: Eb. 180–182°/2 mm; n_D^{20} 1.5001; d_4^{20} 0.9709. (Trouvé: C, 68.03; H, 10.74; Si, 15.88. $C_{20}H_{38}OSi_2$ calc.: C, 68.57; H, 10.85; Si, 16.00 %.) Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH: vibration de valence $\nu(SiH)$ à 2096 cm^{-1} , vibration de déformation $\delta(SiH)$ à 807 cm^{-1} , $\gamma(SiH)$ non attribuée, et du vibreur SiOSi, ν_a à 1034 et 1073 cm^{-1} . Nous reviendrons sur la nature de la fraction 5 résiduelle.

(C). *Cas du chlorure d'isopropylmagnésium.* En suivant un mode opératoire similaire, nous avons fait réagir 81.6 g (0.48 mole) de tétrachlorure de silicium préalablement refroidi à 4° et 0.24 mole, ajoutée goutte à goutte en $\frac{1}{2}$ h environ, d'une solution dans l'éther de chlorure d'isopropylmagnésium. Après retour à température ordinaire, on porte au reflux du mélange pendant 4 h, on note en cours d'expérience l'évolution d'un gaz dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de 80 cm^3 de propane et 120 cm^3 de propène: proportions 40 % et 60 %. Après extraction au Kumagawa, la phase liquide d'extraction est concentrée, puis soumise à une distillation fractionnée. Nous avons ainsi séparé: fraction 1, Eb. 121–122°/771 mm 30 g; fraction 2, Eb. 40–60°/35 mm 2 g; résidu, 2 g. La fraction 1 est de l'isopropyltrichlorosilane (Rdt. 75 %). Ce produit est déjà décrit¹⁵ précédemment et présente les caractéristiques physiques suivantes: Eb. 121–122°/771 mm; n_D^{20} 1.4299; d_4^{20} 1.1717. (Trouvé: Cl, 59.5; Si, 15.68. $C_3H_7Cl_3Si$ calc.: Cl, 59.71; Si, 15.77 %.) La fraction 2 présente dans son spectre infrarouge les bandes vers 2140 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 780 cm^{-1} caractéristiques respectivement des vibrations ν , δ et γ (SiH).

Etant donné la zone d'ébullition on peut attendre dans cette fraction le diiso-

propylmonochlorosilane. Ce produit n'ayant jamais été décrit nous l'avons préparé par une autre voie : action du chlorure d'isopropylmagnésium sur le trichlorosilane¹⁶. Ses constantes physiques sont les suivantes : Eb. 54–55°/45 mm; n_D^{20} 1.4278; d_4^{20} 0.8720. (Trouvé: Cl, 22.1; Si, 18.60. $C_6H_{15}ClSi$ calc.: Cl, 23.5; Si, 18.66%) Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption du vibreur SiH : vibration de valence $\nu(SiH)$ à 2143 cm^{-1} , vibration de déformation $\delta(SiH)$ à 801 cm^{-1} , $\gamma(SiH)$ à 785 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de la fraction 2 comporte les bandes caractéristiques de ce vibreur SiH ce qui confirme la présence de ce composé dans cette fraction.

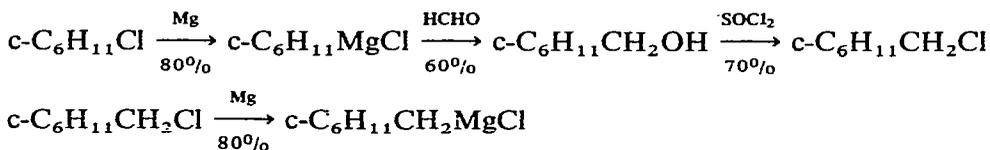
Nous avons hydrolysé cette fraction; après extraction à l'éther, séchage de la phase étherée et distillation on récupère : 0.9 g de tétraisopropylsiloxane $[(i-C_3H_7)_2SiH]_2O$ dont les constantes physiques sont : Eb. 110°/36 mm; n_D^{20} 1.4339; d_4^{20} 0.8282.

Ces constantes étant très différentes de celles publiées par Gilman et Clark² nous avons préparé ce produit en plus grande quantité par hydrolyse du diisopropylmonochlorosilane obtenu à partir du trichlorosilane¹⁷. Nous avons ainsi obtenu un produit identique au précédent dont les constantes physiques sont les suivantes : Eb. 110°/36 mm; n_D^{20} 1.4335; d_4^{20} 0.8292. (Trouvé: C, 58.45; H, 12.22; Si, 22.63. $C_{12}H_{30}OSi_2$ calc.: C, 58.54; H, 12.19; Si, 22.76%) Son spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du vibreur SiH : vibration de valence $\nu(SiH)$ à 2099 cm^{-1} , vibration de déformation $\delta(SiH)$ à 826 cm^{-1} , $\gamma(SiH)$ à 807 cm^{-1} et du vibreur SiOSi, ν_a à 1057 cm^{-1} et 1085 cm^{-1} (réf. 13).

L'ensemble de ces résultats confirme donc bien la présence, mais en très faible quantité, de diisopropylmonochlorosilane dans la fraction 2 (Rdt. environ 8%).

(D). *Cas du chlorure d'isobutylmagnésium.* On fait réagir 0.5 mole de tétrachlorure de silicium (85 g) préalablement refroidi à 4°, et 0.25 mole, ajoutée goutte à goutte en 1 heure, de chlorure d'isobutylmagnésium en solution dans l'éther. Au fur et à mesure de l'addition, les produits réagissent (précipitation de chlorure de magnésium). Après retour à température ordinaire en 1 h, le milieu réactionnel est extrait au Kumagawa, puis soumis à une distillation. Après élimination de l'éther et du tétrachlorure de silicium en excès, on récupère une seule fraction, Eb. 140°/760 mm, 35 g. On l'identifie à l'isobutyltrichlorosilane (Rdt. 72%)¹⁸: Eb. 140°/760 mm; n_D^{20} 1.4335; d_4^{20} 1.1491. (Trouvé: Cl, 53.2; Si, 14.56. $C_4H_9Cl_3Si$ calc.: Cl, 55.61; Si, 14.62%)

(E). *Cas du chlorure de (cyclohexylméthyl)magnésium.* Le chlorure de (cyclohexylméthyl)magnésium a été préparé à partir du chlorure de cyclohexyle suivant la séquence :



On fait réagir 42.5 g (0.25 mole) de tétrachlorure de silicium préalablement refroidi à 4°, et 0.12 mole, ajoutée goutte à goutte en $\frac{1}{2}$ h environ, de chlorure de (cyclohexylméthyl)magnésium en solution dans l'éther. Au fur et à mesure de l'addition les produits réagissent (précipitation de chlorure de magnésium). Après retour à température ordinaire, 1 h, le milieu réactionnel est extrait au Kumagawa puis soumis à une distillation. On récupère une seule fraction : Eb. 108–109°/25 mm, 22 g; résidu, 0.8 g. Il s'agit du (cyclohexylméthyl)trichlorosilane (rendement 79%) non décrit à ce

jour et identifié par ses constantes physiques: Eb. 108–109°/25 mm; n_D^{20} 1.4759; d_4^{20} 1.1954. (Trouvé: C, 36.70 H, 5.81; Cl, 46.18; Si, 12.07. $C_7H_{13}Cl_3Si$ calc.: C, 36.44; H, 5.65; Cl, 46.10; Si, 12.09 %.)

II. Sur la réaction de coupure de l'éther par le tétrachlorure de silicium

La coupure de l'éther telle que nous l'avons observée, a été mise en évidence lors de l'étude des résidus de distillation provenant des réactions entre le tétrachlorure de silicium et les solutions étherées des chlorures de cyclohexyl- et de cyclopentyl-magnésium.

Nous développerons donc en premier lieu cette étude, puis apporterons quelques preuves expérimentales supplémentaires afin d'étayer nos conclusions; enfin, nous ferons quelques remarques en liaison avec le processus de réduction, objet principal de ce mémoire.

(A). Mise en évidence de la coupure de l'éther par le tétrachlorure de silicium

(1). *Cas du chlorure de cyclohexylmagnésium: étude de la fraction 5.* Cette fraction n'a pu être distillée. Il s'agit d'un liquide visqueux jaune, que nous avons étudié à l'état brut et qui présente les caractéristiques suivantes: Masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène, 840. (Trouvé: C, 21.35; H, 3.75; Cl, 38.82; O, 12.97; Si, 23.11 %.) Nous avons précisé la nature de cette fraction par voie chimique et physico-chimique.

Le spectre infrarouge présente plusieurs bandes caractéristiques: centrée vers 2100 cm^{-1} , une bande de vibration fondamentale de valence due à un vibreur Si-H. Etant donné l'intensité très faible de cette bande, on peut affirmer que les résidus de distillation possèdent un pourcentage infime de liaison Si-H. Nous avons confirmé qu'il en était bien ainsi par dosage de la quantité d'hydrogène formé lors de l'attaque des liaisons Si-H d'une prise d'essai au moyen d'une solution de potasse alcoolique¹⁹. Il est cependant important de noter que ce dosage n'est valable qu'en l'absence de liaison Si-Si qui donnent également lieu à un dégagement d'hydrogène par traitement à la potasse alcoolique. Par ailleurs, si la coupure, dans ces conditions, d'une liaison Si-H se fait toujours à température ordinaire, celle des liaisons Si-Si, en particulier dans les polysilanes, peut quelquefois nécessiter un effet thermique fort; le meilleur réactif de dosage étant alors une solution de potasse dans l'hexanol au reflux²⁰. Quelles que soient les conditions expérimentales choisies, les résultats que nous avons enregistrés sont restés répétitifs; ils indiquent, dans l'hypothèse la plus probable où seules des liaisons Si-H sont présentes, que l'on a au maximum 0.15 liaison de ce type par molécule de masse moyenne 840. Notons à l'inverse que si l'on admet la participation de polysilanes au dégagement d'hydrogène, ils ne peuvent intervenir dans la structure du polymère qu'à raison de moins de 0.15 liaison Si-Si par molécule. À 1260 cm^{-1} , on note, ce qui est inattendu, une bande intense et fine caractéristique de *groupe* CH_3 *lié au silicium*. Il s'agit de la vibration de déformation $\delta_s(CH_3Si)$. Entre 1000 et 1200 cm^{-1} , on observe un massif d'absorption très important. Par étude en solution diluée dans le sulfure de carbone, on peut centrer ce massif vers 1100 cm^{-1} ; cependant la dilution ne laisse pas apparaître une structure fine de la bande d'absorption. Il est donc délicat de se fonder uniquement sur le spectre infrarouge pour attribuer ce massif aux vibrations $\nu_a(SiOSi)$ ou $\nu_a(SiOC)$, ou aux deux simultanément.

Le spectre RMN est simple. Il présente deux signaux: le premier à 0.06 ppm

(référence TMS), sans multiplicité, confirme la présence dans les résidus de distillation de liaison Si-CH₃; le second, très large et grossièrement symétrique de 0.7 à 2.3 ppm, est caractéristique du noyau cyclohexanique lié au silicium. L'intégration de ces signaux CH₃ par rapport à c-C₆H₁₁ donne: 0.83 groupe CH₃ pour un noyau cyclohexanique. Par ailleurs, ce spectre permet de lever l'ambiguïté qui subsistait de l'étude infrarouge à propos des liaisons Si-O ou C-O. En effet, dans le cas de liaisons H-C-O, l'atome d'oxygène déblinde fortement les noyaux d'hydrogène en α dont on attend le signal entre 3 et 4 ppm, ce qui n'est pas le cas.

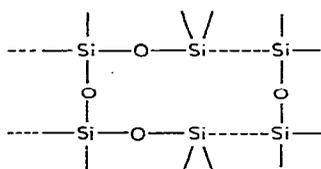
Nous avons méthylé ce polymère chloré par l'iodure de méthylmagnésium en excès. Après hydrolyse neutre, extraction à l'éther et séchage de la phase étherée, on traite la solution à l'ébullition avec du noir animal et la filtre à chaud. On récupère ainsi, après élimination de l'éther, un produit extrêmement visqueux et translucide, dont les spectres infrarouge et RMN confirment les attributions faites plus haut.

En infrarouge, on note en particulier la bande de déformation δ_s(SiCH₃) à 1260 cm⁻¹ mais ici renforcée en raison de la substitution des liaisons Si-Cl par SiCH₃, et une très large bande centrée, par étude en solution diluée dans le sulfure de carbone, vers 1070 cm⁻¹. Si l'on compare la position de cette bande à celles de vibrations ν_a(SiOSi) attribuées pour divers monosiloxanes¹³ on a un argument supplémentaire en faveur d'un enchaînement polysiloxanique.

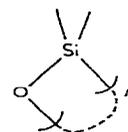
En RMN, on retrouve les signaux décrits ci-dessus et caractéristiques des groupes CH₃Si et C₆H₁₁Si.

Le polymère étudié est donc un polysiloxane dans lequel les atomes de silicium sont susceptibles d'être liés aux atomes ou groupes suivants: O, Cl, CH₃, c-C₆H₁₁ et H (en très faible proportion). Nous verrons qu'il tire son origine d'un mode de coupure de l'éther par le tétrachlorure de silicium, non signalé jusqu'ici.

Remarquons enfin, que les résultats du dosage sur la fraction résiduelle 5 donnent un fort pourcentage d'oxygène (13%), qui ne peut s'interpréter qu'en faisant appel à des structures polysiloxaniques, dans lesquelles les atomes de silicium sont deux fois liés à des atomes d'oxygène. Ceci est possible soit dans un polymère linéaire très ponté:



soit dans un polymère cyclique:



(2). *Cas du chlorure de cyclopentylmagnésium: Étude de la fraction 5.* Cette fraction n'a pu être, ici encore, distillée. Il s'agit d'un liquide visqueux jaune que nous avons étudié comme précédemment à l'état brut et qui présente les caractéristiques suivantes: Masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène, 550. (Trouvé: C, 23.32; H, 3.80; Cl, 36.47; O, 14.21; Si, 22.20%). Son spectre infrarouge présente plusieurs bandes caractéristiques. Vers 2080 cm⁻¹ une bande de vibration fondamentale de valence due à un vibreur Si-H. Cette bande est d'intensité très faible ce qui indique une faible proportion de liaison Si-H dans la structure étudiée. On le vérifie facilement par dosage, à l'aide de l'appareil de Zerewitinoff, de la quantité d'hydrogène formé par attaque d'une prise d'essai au moyen de potasse alcoolique¹⁹. Le résultat correspond à 0.12 liaison Si-H par molécule de masse moyenne 550 g;

La remarque faite au paragraphe précédent reste valable : si un quelconque enchaînement du type polysilane intervient dans la structure c'est dans des proportions très faibles : moins de 0.12 liaison Si-Si par molécule de masse 550 g. À 1260 cm^{-1} , on note la bande intense et fine caractéristique de la vibration de déformation $\delta_s(\text{CH}_3\text{Si})$. Entre 1000 et 1200 cm^{-1} , on observe un massif d'absorption très important centré vers 1100 cm^{-1} que nous attribuons à un enchaînement polysiloxanique. En effet, par méthylation à l'iodure de méthylmagnésium de ces queues de distillation, on obtient un liquide très visqueux dont le spectre infrarouge présente un massif vers 1060 cm^{-1} situé dans la région d'attribution des fréquences $\nu_a(\text{SiOSi})$ de monosiloxane¹³. Par ailleurs en RMN, on infirme la présence de toute liaisons H-C-O.

Le spectre RMN confirme ce qui précède : il ne présente en effet que deux signaux ; le premier à 0.07 ppm (référence TMS) sans multiplicité est caractéristique de $\text{CH}_3\text{-Si}$ non couplé, ce qui confirme l'attribution infrarouge ; le second large de 0.7 à 2.3 ppm est attribué au noyau cyclopentanique lié au silicium. L'intégration de ces signaux (CH_3 par rapport à $c\text{-C}_5\text{H}_9$) donne : 0.54 groupe CH_3 pour un noyau cyclopentanique.

Le polymère étudié est donc, comme précédemment, un polysiloxane dans lequel les atomes de silicium sont susceptibles d'être liés aux atomes ou groupes suivants : O, Cl, CH_3 , $c\text{-C}_5\text{H}_9$ et H (en très faible proportion).

Le pourcentage d'oxygène (14%) de ce polymère ne peut être interprété qu'en faisant appel à des structures polysiloxaniques : soit linéaires pontées, soit cycliques.

(B). Coupure de l'éther par le tétrachlorure de silicium en absence d'organomagnésien

Le mode de coupure que nous avons décelé : formation de polysiloxanes, en particulier méthylés, n'avait jamais été mentionné. Aussi, avons-nous voulu confirmer son intervention en envisageant l'action du tétrachlorure de silicium sur l'éther diéthylique.

Nous nous sommes rapprochés dans ces expériences des conditions expérimentales utilisées lors de la mise en évidence du phénomène de réduction, soit : action de 1 mole (170 g) de SiCl_4 sur environ 200 cm^3 d'éther en absence et en présence de chlorure de magnésium. Le chlorure de magnésium utilisé dans certains de ces essais a été obtenu par action de SiCl_4 sur $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$, extraction au Kumagawa et lavage à l'éther anhydre. Nous résumons dans le Tableau 3 les résultats observés. Ce tableau autorise les remarques suivantes :

1. En absence de chlorure de magnésium, la coupure de l'éther n'a pas lieu ou est extrêmement lente.

2. En présence de chlorure de magnésium, la réaction a lieu.

Le polymère siloxanique formé présente les caractéristiques suivantes : Masse

TABLEAU 3

COUPURE DE L'ÉTHER DIÉTHYLIQUE PAR SiCl_4

SiCl_4 (mole)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (cm^3)	MgCl_2 (g)	Durée de reflux (h)	Poids de polysiloxanes (g)
1	200		5	0.5
1	200	20	5	4.4
1	200	20	48	12

moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène, $450 < PM < 520$. (Trouvé: $49.1 < Cl\% < 52.3$; $18.6 < Si\% < 19.9$.)

Le spectre infrarouge révèle la présence des bandes caractéristiques déjà signalées lors de la mise en évidence du phénomène: à 1260 cm^{-1} , la bande intense et fine du groupe CH_3 lié au silicium; il s'agit de la vibration de déformation $\delta_s(\text{CH}_3\text{Si})$; entre 1000 et 1200 cm^{-1} , un massif d'absorption intense caractéristique en particulier de la vibration $\nu_a(\text{SiOSi})$.

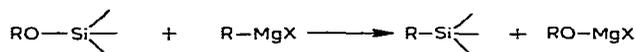
Le spectre RMN comporte trois signaux: à 0.05 ppm un pic sans multiplicité attribué au groupe CH_3 non couplé lié au silicium; à 1.2 ppm et 3.5 ppm , respectivement un triplet et un quadruplet caractéristiques du groupe $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}$. L'intégration de ces signaux (CH_3 par rapport à $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) donne: 4.5 groupes CH_3 pour un groupe $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

La coupure de l'éther diéthylique par SiCl_4 fait donc intervenir la formation d'un polysiloxane dans lequel les atomes de silicium sont susceptibles d'être liés aux atomes et groupes suivants: O , Cl , C_2H_5 , CH_3 .

Il est important dans le cadre de notre étude du phénomène de réduction, de préciser ici quatre points:

1. La comparaison des résultats sur la coupure de l'éther par le tétrachlorure de silicium en absence et en présence de magnésien n'est pas possible de manière rigoureuse. En effet, dans un cas les réactifs sont $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SiCl_4 , MgCl_2 , leurs concentrations restant pratiquement constantes, alors que dans l'autre les réactifs sont $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SiCl_4 , RMgCl , MgCl_2 , leurs proportions variant constamment en cours de réaction.

2. Nous avons indiqué que le polymère siloxanique obtenu au cours des réactions magnésiennes, ne présentait plus dans son spectre RMN les signaux (triplet et quadruplet) caractéristiques du group $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ mis en évidence ci-dessus. Ceci n'est pas surprenant car les liaisons $\text{RO}-\text{Si}$ sont susceptibles, comme les liaisons $\text{Si}-\text{Cl}$, de réagir par substitution avec un organomagnésien suivant:



3. La disparition du phénomène de coupure de l'éther, observée lors des réactions magnésiennes pour $\text{R}=\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$ et $\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ peut s'expliquer en remarquant d'une part que la moitié de SiCl_4 a disparu dès 4° par réaction sur l'organomagnésien, d'autre part qu'il n'est plus nécessaire de porter au reflux le milieu réactionnel, tout le magnésien ayant réagi dès retour à température ordinaire.

4. Nous avons tenté de mettre en évidence le phénomène de réduction à basse température pour des types de solvants différents des éthers; afin de nous affranchir des réactions concurrentes entre SiCl_4 et le chaînon $\text{C}-\text{O}$. Les essais n'ont pas été fructueux. En particulier en présence de pentane, la réactivité sur SiCl_4 des organomagnésiens à groupes R volumineux tels que $\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{c}-\text{C}_5\text{H}_9$, $\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7$ est extrêmement faible; même après reflux prolongé (24 h), une partie de l'organomagnésien subsiste ce qui complique encore davantage le mode d'extraction du milieu réactionnel, l'hydrolyse étant exclue. Le meilleur rendement en produit de réduction R_2SiHCl a été obtenu pour $\text{R}=\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ et n'a pas excédé 8% .

III. Essais de confirmation du passage transitoire par HSiCl_3

(A). Action du trichlorosilane sur le chlorure de cyclohexylmagnésium

(1). *Réaction à 4°*. Dans un ballon de Grignard de 125 cm³ équipé d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, l'ensemble étant placé sous helium et protégé de l'humidité ambiante, on introduit 0.1 mole d'une solution dans l'éther de chlorure de cyclohexylmagnésium que l'on porte à 4° par un bain eau-glace. On ajoute alors lentement, en 1 heure environ 0.1 mole (13.5 g) de trichlorosilane en solution dans son volume d'éther anhydre. Au cours de l'addition, on note la précipitation de chlorure de magnésium, indice que les produits réagissent dès 4°. Lorsque l'addition est terminée, on effectue une extraction au Kumagawa, concentre la phase étherée d'extraction (élimination de l'éther et du trichlorosilane en excès), puis distille le résidu liquide: on isole deux fractions: fraction 1, Eb. 79–80°/32 mm, 12 g; fraction 2, Eb. 101–102°/0.5 mm, 1.3 g. La fraction 1 est du cyclohexyldichlorosilane $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{SiHCl}_2$ (Rdt. 66%) dont nous n'avons pas trouvé de référence dans la bibliographie. Ses constantes physiques sont les suivantes: Eb. 79–80°/32 mm; n_D^{20} 1.4739; d_4^{20} 1.4131. (Trouvé: C, 39.34; H, 6.56; Cl, 38.0; Si, 15.23. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}$ calc.: C, 39.37; H, 6.75; Cl, 38.79; Si, 15.30%) Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH: vibration de valence $\nu(\text{SiH})$ à 2197 cm⁻¹, vibrations de déformation $\delta(\text{SiH})$ à 797 cm⁻¹, $\gamma(\text{SiH})$ à 791 cm⁻¹. La fraction 2 est du dicyclohexylmonochlorosilane (Rdt. 11%) dont les constantes physiques sont voisines de celles déjà indiquées en I–A.: Eb. 101°/0.5 mm; n_D^{20} 1.4988; d_4^{20} 1.0070. Son spectre infrarouge est en accord avec celui dont nous avons déjà donné quelques caractéristiques.

(2). *Réaction au reflux de l'éther*. Nous donnons un mode opératoire type pour $\text{R}=\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, puis indiquerons simplement les résultats pour $\text{R}=\text{c-C}_5\text{H}_9$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$.

Dans un ballon de Grignard de 250 cm³, équipé d'une boule à brome d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, l'ensemble étant placé sous helium et protégé de l'humidité ambiante, on introduit 0.25 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution dans l'éther. On fait alors tomber goutte à goutte 0.05 mole de trichlorosilane (6.8 g) dilué dans son volume d'éther anhydre, pendant environ ½ h. L'addition achevée, on maintient le reflux 4 h. On hydrolyse alors le mélange avec une solution chlorhydrique à 20% jusqu'à dissolution des sels de magnésium. Les phases étherées sont lavées jusqu'à neutralité puis séchées sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, une distillation permet de fractionner un liquide visqueux, identifié au tétracyclohexylsiloxane que nous avons déjà décrit au chapitre I, 8.8 g (Rdt. 86%); Eb. 185–187°/0.5 mm; n_D^{20} 1.5049; d_4^{20} 0.9721.

(B). Action du trichlorosilane sur les chlorures de cyclopentylmagnésium et isopropylmagnésium

Dans des conditions opératoires analogues, on observe les mêmes résultats pour $\text{R}=\text{c-C}_5\text{H}_9$ et $\text{i-C}_3\text{H}_7$.

A partir de 0.25 mole de chlorure de cyclopentylmagnésium et 0.05 mole de trichlorosilane (6.8 g), on récupère après hydrolyse et extraction une seule fraction identifiée au tétracyclopentylsiloxane déjà décrit au chapitre I, 5.3 g (Rdt. 86%); Eb. 172°/0.5 mm; n_D^{20} 1.5007; d_4^{20} 0.9698.

Dans ce dernier cas, nous avons remarqué que si l'hydrolyse du milieu réactionnel n'est pas faite en milieu acide suffisamment fort, on obtient à la distillation un mélange de diisopropylsilanol $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiHOH}$ et de tétraisopropylsiloxane

$[(i-C_3H_7)_2SiH]_2O$ qui ne peuvent être séparés convenablement que par chromatographie préparative. Le diisopropylsilanol, cinquième silanol isolé de cette famille, présente les constantes physiques suivantes: Eb. $78^\circ/36$ mm; n_D^{20} 1.4338; d_4^{20} 0.8470. Son spectre infrarouge est en accord avec cette structure.

IV. Étude du caractère réducteur de la molécule d'organomagnésien

(A). Action du tétrachlorure de silicium sur le bromure de phénylmagnésium. A partir de 0.5 mole de tétrachlorure de silicium et 0.25 mole de bromure de phénylmagnésium on obtient, après extraction au Kumagawa, par distillation une seule fraction, Eb. $93-95^\circ/25$ mm, 43 g. Il s'agit du phényltrichlorosilane (Rdt. 80 %) dont les constantes physiques sont en accord avec la littérature²¹: Eb. $93-95^\circ/25$ mm; n_D^{20} 1.5246; d_4^{20} 1.3120. (Trouvé: Cl, 50.03; Si, 13.15. $C_6H_5Cl_3Si$ calc.: Cl, 50.35; Si, 13.24 %.) Avant distillation, un spectre infrarouge du produit brut ne révèle aucune bande d'absorption caractéristique du vibreur SiH.

(B). Action du tétrachlorure de silicium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium deutérié. A partir d'une solution dans l'éther de 0.08 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium deutérié et de 0.16 mole de tétrachlorure de silicium (27 g). On récupère 1 g de dicyclohexylmonochlorosilane. Nous avons caractérisé ce produit, après hydrolyse, sous forme de tétracyclohexylsiloxane. L'hydrolyse a été réalisée dans un petit appareil équipé d'une boule à brome et d'un agitateur mécanique. Le dicyclohexylmonochlorosilane dilué dans 5 cm^3 d'éther est versé lentement sur de la glace pilée en milieu chlorhydrique (10 %). Après addition et agitation 1 h à température ambiante, on extrait la phase étherée, la neutralise et la sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et réalise un spectre infrarouge sur le produit brut. On pointe en particulier les bandes d'absorption caractéristiques des vibreurs suivants: $\nu(CD)$

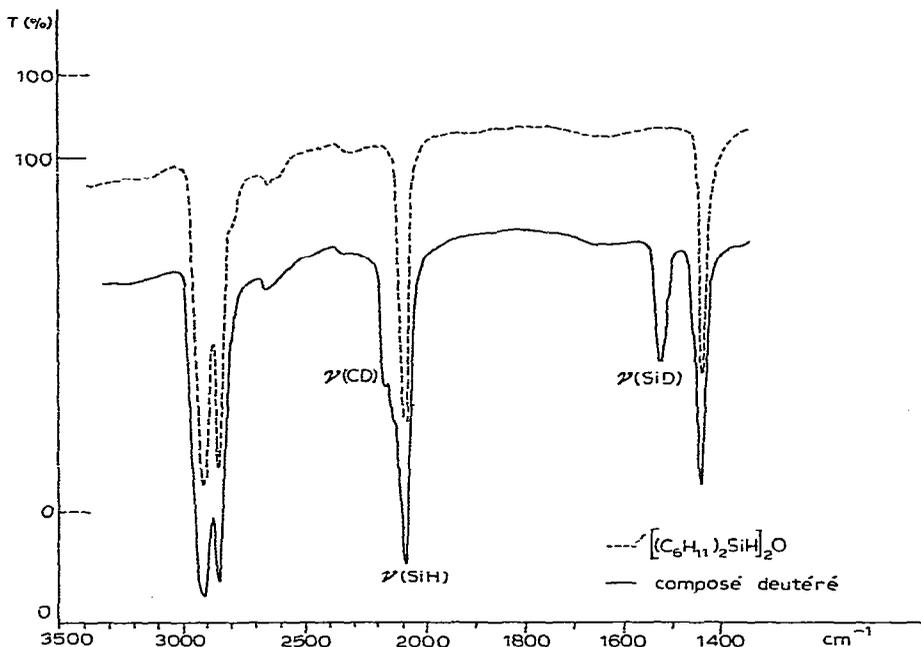


Fig. 2. Spectres infrarouges des tétracyclohexylsiloxanes normal et deutéré.

entre 2000 et 2200 cm^{-1} , $\nu(\text{SiH})$ vers 2100 cm^{-1} , $\nu(\text{SiD})$ vers 1520 cm^{-1} . Le résidu d'hydrolyse est distillé. On récupère 0.6 g d'un liquide très visqueux identifié au tétracyclohexylsiloxane deutérié (cf. étude par spectrographie infrarouge et RMN ci-dessous). (Trouvé: C, 69.01; Si, 13.51. $\text{C}_{24}\text{H}_{35.5}\text{D}_{10.5}\text{OSi}_2$ calc.: C, 69.31; Si, 13.47%) La composition en hydrogène et deutérium du produit est calculée à partir du taux de deutériation global par noyau cyclohexanique: (2.469 ± 0.003) atomes de deutérium par noyau cyclohexanique. En prenant les valeurs extrêmes de ce taux soit 2.472 et 2.466, on trouve pour composition centésimale théorique du siloxane deutéré: $69.14 < \text{C}\% < 69.48$; $13.44 < \text{Si}\% < 13.51$. Le spectre infrarouge du tétracyclohexylsiloxane deutéré, après distillation, présente les bandes d'absorption caractéristiques d'un certain nombre de vibreurs attendus, comme l'indique la portion du spectre entre 1400 et 3500 cm^{-1} (Fig. 2). Entre 2000 et 2250 cm^{-1} , un massif d'intensité forte attribué à $\nu(\text{CD})$. À 2097 cm^{-1} , c'est-à-dire sortant du massif précédent, une bande de très forte intensité caractéristique de la vibration $\nu(\text{SiH})$. Sa position est la même que dans le tétracyclohexylsiloxane non deutéré. À 1530 cm^{-1} , une bande d'intensité moyenne caractéristique de la vibration $\nu(\text{SiD})$. Nous avons également pointé la bande $\delta(\text{SiD})$ à 587 cm^{-1} . Par ailleurs, nous avons déterminé le taux de deutériation des liaisons Si-H, soit 28%, par spectrographie de résonance magnétique nucléaire, sur un mélange test de tétracyclohexylsiloxane deutérié et de chloroforme.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. C. MENDELSON, F. MÉTRAS, J. C. LAHOURNÈRE ET J. VALADÉ, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 327.
- 2 G. SCHOTT ET J. MEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 313 (1961) 107; *Chem. Abstr.*, 56 (1962) 13079.
- 3 J. VALADÉ, F. MÉTRAS ET R. CALAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 2213.
- 4 J. VALADÉ ET F. MÉTRAS, *C.R. Acad. Sci.*, 253 (1961) 1582.
- 5 T. G. SELIN ET R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1856.
- 6 T. G. SELIN ET R. WEST, *Tetrahedron*, 5 (1959) 97.
- 7 D. SEYFERTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2738.
- 8 O. M. NEFEDOV ET M. N. MANAKOV, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 1021.
- 9 H. GILMAN ET R. N. CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1499.
- 10 G. E. DUNN ET J. WARKENTIN, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 75.
- 11 K. W. PALMER ET F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, (1930) 1020.
- 12 C. A. BURKHARD ET R. H. KRIEBLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2687.
- 13 A. MARCHAND, M. T. FOREL, F. MÉTRAS ET J. VALADÉ, *J. Chim. Phys.*, (1964) 343.
- 14 G. VORONKOV, N. G. ROMANOVA ET L. G. SMINNOVA, *Chem. Listy*, 52 (1958) 640; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 13615h.
- 15 H. D. BROOK ET D. R. SPESARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2260.
- 16 F. MÉTRAS ET J. VALADÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1423.
- 17 F. MÉTRAS, J. PLAZANET ET J. VALADÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1256.
- 18 GMELIN'S Handbuch, *Silicium*, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse, 1958, p. 151.
- 19 G. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, Londres, 1960, p. 502.
- 20 C. A. BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 963.
- 21 Réf. 18, p. 161.