

Electrosynthèse en chimie organosilicique: silylation sélective de polychlorométhanés

P. Pons, C. Biran, M. Bordeau et J. Dunoguès

*Laboratoire de Chimie organique et organométallique, (UA 35 CNRS), Université de Bordeaux I, 351,
 Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)*

(Reçu le 11 mai 1988)

Abstract

Silylation by electroreduction of carbon tetrachloride, chloroform or methylene chloride is more selective than the common organometallic route. $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ (94%) and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (68%) were thus obtained from CCl_4 , $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (94%) and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (56%) from CHCl_3 and $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (90%) from CH_2Cl_2 . Complete silylation of polychloromethanes was also successful by electrosynthesis and gave satisfactory yields.

Résumé

La silylation par électroréduction du tétrachlorure de carbone, du chloroforme et du chlorure de méthylène est beaucoup plus sélective que la silylation par voie organométallique classique. Ainsi $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ ou $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ ont pu être obtenus avec des rendements respectifs de 94 et 68% à partir de CCl_4 , $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (94%) et $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (56%) à partir de CHCl_3 et $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (90%) à partir de CH_2Cl_2 ont également été obtenus. La silylation totale des polychlorométhanés peut aussi être réalisée dans de bonnes conditions par électrosynthèse.

1. Introduction

La silylation partielle directe de dérivés *gem*-polychlorés s'est toujours avérée délicate. Bamford et Pant [1] ont effectué la monosilylation de tels composés en utilisant $\text{Me}_3\text{SiCl}/n\text{-BuLi}$. Cette méthode implique le passage par des intermédiaires de type >CLiCl qui ne sont stables qu'aux basses températures (inférieures à -100°C) [2,3,4], la métallation s'effectuant soit au niveau d'une liaison C–Cl, soit au niveau d'une liaison C–H.

Köbrich et Von Nagel d'une part [5], Seyferth et al. d'autre part [6] ont aussi utilisé des dérivés du type RLi ($\text{R} = \text{Bu}$ ou Ph) pour effectuer des réactions de

silylation partielle. Ces derniers auteurs [7] ont également opéré à l'aide d'halogénures de polyhalométhylmagnésium préparés selon la méthode de Normant et Villieras [8].

D'autres voies d'accès aux composés siliciés α -halogénés avaient été proposées (voies indirectes) qui permettaient de les obtenir soit avec de très faibles rendements (1.3 à 12% selon les cas) [9,10,11], soit par des méthodes de mise en oeuvre difficile [12,13,14].

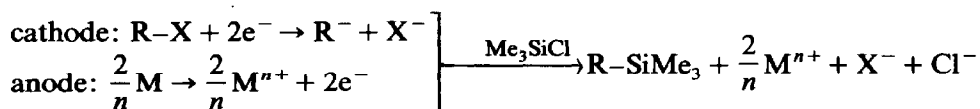
Signalons qu'une mise au point concernant la silylation partielle directe ou indirecte a été publiée par Chivers [15].

Ces modes de silylation partielle directe ou indirecte ne sont pas toujours pratiques. Toutefois au Laboratoire, Martel et Hiriart [16] ont mis au point une méthode nouvelle de préparation de ces composés à partir du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (ou de potassium) et d'un polyhalogénométhane dans l'éther, et ont montré que la métallation s'effectuait uniquement par échange hydrogène-métal.

La difficulté d'accès aux dérivés de silylation partielle des polyhalogénométhanes a conduit, au Laboratoire, à l'investigation de la voie organométallique directe (utilisation du réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}$ en présence d'HMPT *) [17], [18], qui avait permis l'obtention de $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ (45%) à partir de CCl_4 , de $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (35%) à partir de CHCl_3 alors que $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ n'avait été observé qu'à l'état de traces à partir de CH_2Cl_2 .

Dans ce contexte nous avons pensé que l'électroréduction constituait une voie possible d'accès aux dérivés de silylation partielle, ce qui nous a conduits à envisager cette réaction. Dans la continuité de notre recherche, nous avons également examiné la réaction de silylation totale beaucoup plus aisément réalisable par voie chimique classique [18*] et qui avait permis à Merker et Scott [19] de préparer $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ (66%), $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$ (67%) et $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (65%) respectivement à partir de CCl_4 , HCCl_3 et H_2CCl_2 en utilisant le réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$.

La méthode électrochimique de création de la liaison carbone-silicium que nous utilisons implique la réduction cathodique sélective des polychlorométhanes en présence de Me_3SiCl comme agent de silylation, selon un processus que nous avons précédemment rapporté dans le cas de la synthèse d'arylsilanes [20].



D'une manière générale, nous travaillons à intensité imposée.

L'utilisation d'une anode en métal M très électropositif (Zn, Al, Mg) dite "anode sacrifiée" dans une cellule à compartiment unique présente deux avantages:

(a) Le métal s'oxyde avant les anions halogénures évitant ainsi des réactions parasites dues à l'halogène moléculaire formé dans le milieu.

(b) Les ions M^{n+} formés sont, dans certains cas, plus facilement réductibles que le produit obtenu; ce dernier peut ainsi être protégé d'une réduction plus poussée.

Le choix du solvant dépend évidemment de ses caractéristiques électrochimiques, mais également de la solubilité des halogénures métalliques dans celui-ci.

* HMPT = hexaméthylphosphorotriamide.

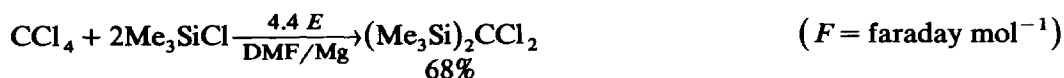
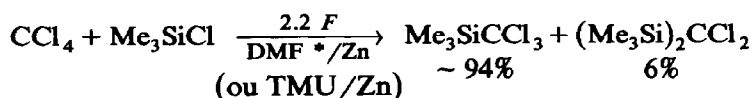
* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

Les résultats rapportés ci-après montrent qu'un choix judicieux de la nature du métal de l'anode associé au contrôle de la quantité d'électricité, conduisent à une sélectivité remarquable.

2. Résultats

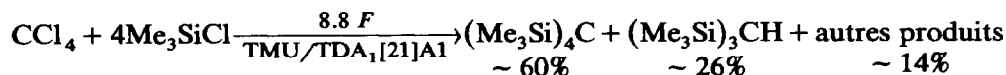
2.1. Silylation de CCl_4

La mono et même la disilylation sélectives de CCl_4 ont ainsi pu être réalisées dans d'excellentes conditions:



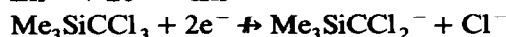
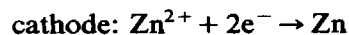
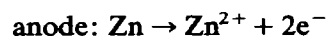
La méthode que nous proposons consitue la voie la plus pratique d'accès à $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ (utilisable pour le greffage d'un groupe CCl_3 sur un substrat organique) et, bien que moins sélective, à $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$.

La tétrasilylation de CCl_4 a pu être réalisée avec un rendement voisin de celui obtenu avec un excès de réactif $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ [19]:



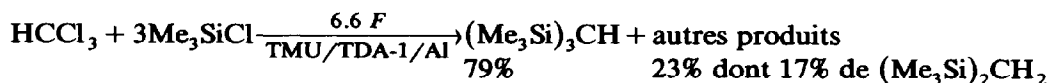
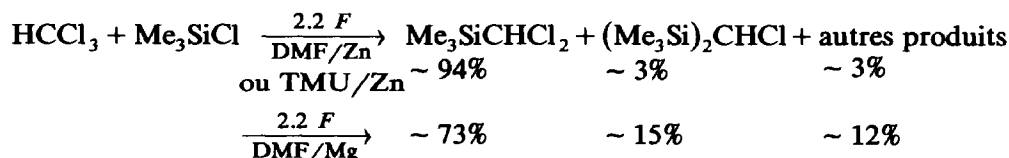
Par contre, la trisilylation de CCl_4 ne s'est pas révélée sélective.

L'excellente sélectivité de la monosilylation est obtenue lorsque l'anode est en zinc grâce aux ions Zn^{2+} formés qui sont plus facilement réductibles que $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$:



2.2. Silylation de CHCl_3

La mono-, la di- et la tri-silylation du chloroforme ont été réalisées aisément par électrosynthèse et les résultats obtenus sont les suivants:



* DMF = diméthylformamide, TMU = triméthylurée, TDA-1 = tris(dioxa-3,6 heptyl)-amine.

Ces résultats appellent les commentaires suivants:

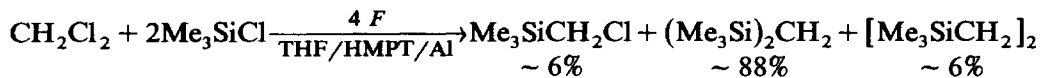
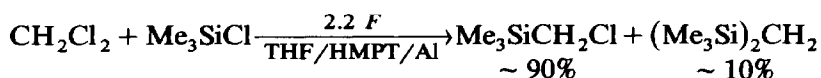
avec l'anode en zinc et le DMF comme solvant, la sélectivité de la monosilylation (94%) est toujours excellente (nettement meilleure qu'avec le magnésium dans les mêmes conditions à 2.2 *F*);

par contre, même avec le magnésium, la disilylation à 4.4 *F* de HCCl_3 devient difficile et s'accompagne de la formation du dérivé trisilicié, les potentiels de réduction de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCl}_2$ et de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ étant vraisemblablement proches et très cathodiques;

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ a cependant été obtenu avec un rendement correct (56%) en opérant avec un excès d'électricité (6.6 *F*) consommé par la formation de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ mais aussi vraisemblablement, en partie, par le réduction du milieu (solvant, électrolyte); la trisilylation a toutefois été obtenue avec un bon rendement (79%) à partir d'un milieu plus réducteur (TMU/TDA-1/Al) ne contenant pas d'HMPT; ce rendement est légèrement supérieur à celui de la voie chimique (67%) qui, rappelons-le, requiert, pour être aussi élevé, l'emploi de lithium: comme pour CCl_4 on peut, avec l'électrosynthèse, remplacer le lithium par l'aluminium.

2.3. Silylation de CH_2Cl_2

Le chlorure de méthylène étant beaucoup plus difficilement réductible que CCl_4 ou CHCl_3 , nous avons dû utiliser le mélange THF/HMPT (80/20 (v/v)) associé à une anode en aluminium. Les résultats obtenus sont les suivants:



On voit que la mono- et la di-silylation du chlorure de méthylène peuvent donc être réalisées d'une manière souple et synthétiquement opérationnelle en faisant simplement varier la quantité d'électricité utilisée. Signalons que $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ n'est pas accessible pratiquement par silylation partielle de CH_2Cl_2 (rappelons que, industriellement, ce produit est préparé selon le schéma:



et que la préparation de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$, toujours à partir du chlorure de méthylène, n'a pu être obtenue que très récemment avec un rendement conséquent (55%) [22] directement à partir de CH_2Cl_2 ou dans des conditions de mise en oeuvre délicate à partir du dimagnésien de CH_2Cl_2 [23] alors que, jusqu'ici, la méthode pratique d'accès consistait en la condensation de Me_3SiCl sur $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$.

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé la silylation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ conduisant à $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ avec un rendement de 98%.

3. Conclusion

La voie électrochimique de création de la liaison silicium-carbone constitue donc une nouvelle méthode simple et douce, permettant de s'affranchir des métaux alcalins. Cette voie est, de plus, beaucoup plus sélective que les méthodes chimiques et permet même des réactions pratiquement irréalisables de façon classique. Les

conditions opératoires étant transposables à une échelle de valeur synthétique, on peut penser que l'électrosynthèse de la liaison Si-C, qui a déjà donné lieu à divers travaux [24*], est promise à un bel avenir.

4. Partie expérimentale

4.1. Généralités

La cellule *, à compartiment unique muni de cinq tubulures, est équipée d'une anode soluble (barreau de Zn, Mg, Al), d'une cathode cylindrique en tissu de carbone vitreux ou en grillage d'acier inoxydable (surface $\approx 30 \text{ cm}^2$) et d'une agitation magnétique; elle est constamment maintenue sous léger balayage de gaz inerte sec (argon ou azote).

Les solvants utilisés sont purifiés et séchés par des méthodes classiques: TMU et HMPT sur CaH_2 ; THF sur Na/benzophénone, DMF sur tamis moléculaires.

L'électrolyte support est, suivant les cas, MgCl_2 , LiCl ou NEt_4BF_4 .

Préalablement à l'introduction du dérivé halogéné, le milieu est traité de la façon suivante: 50 ml de solvant et 0.02 mole l^{-1} d'électrolyte support sont placés dans la cellule puis dégazés aux ultra-sons pendant 20 minutes. Le triméthylchlorosilane nécessaire à la réaction (fraîchement distillé sur magnésium et utilisé en excès) est alors introduit dans la cellule et une préélectrolyse (2 h à 100 mA ou 4 h à 50 mA) est réalisée pour éliminer le chlorure d'hydrogène formé par réaction du triméthylchlorosilane avec les traces d'eau résiduelles.

A l'issue de la préélectrolyse, z mmoles de substrat chloré (CCl_4 , HCCl_3 ou H_2CCl_2) pesées précisément sont introduites au moyen d'une seringue dans la cellule. L'électrolyse est effectuée à l'intensité i (mA) pendant un temps t : ($t = yz \times 10^{-3} \times 96500 / i \times 10^{-3}$ (s), y étant le nombre de faradays par mole désiré).

Le mélange réactionnel, trois fois extrait avec 50 ml d'éther, est lavé avec de l'eau saturée en NaCl. La solution étherée est séchée sur Na_2SO_4 ; l'éther est éliminé sous pression ordinaire et le mélange résiduel est analysé par CPV: appareil Perkin-Elmer 8410 à catharomètre avec l'hélium comme gaz vecteur, utilisé en programmation de température; pour les dérivés de CCl_4 et de HCCl_3 , la séparation se fait sur colonne OV 101 (5%) entre 50°C (5 min) et 200°C (5 min) à raison de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour les produits de réaction de H_2CCl_2 , la colonne est une OV 17 (5%) utilisée entre 40°C (5 min) et 200°C (10 min), la montée de température étant de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les rendements sont exprimés en % massique du produit brut et les taux de transformation des polychlorométhanés sont toujours de 100%.

Les produits formés ont également été identifiés au moyen des spectrométries de masse (couplage CPV-SM), de RMN et IR.

4.2. Conditions et résultats spécifiques à chaque exemple

1. Silylation de CCl_4

(a) *Monosilylation.* Anode Zn, cathode acier inox, 50 ml DMF ou TMU, NEt_4BF_4 , 20 mmoles de CCl_4 , 118 mmoles (15 ml) Me_3SiCl , i 300 mA (DMF), i 50 mA (TMU), 2.2 F; t 3 h 55 min (DMF), t 23 h 30 min (TMU), cellule dans l'eau glacée, pourcentages obtenus $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ (94%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (6%).

* Ce dispositif expérimental est celui mis au point par le groupe du Professeur Périchon [25].

(b) *Disilylation.* Anode Mg, cathode acier inox, 50 ml DMF, NEt_4BF_4 , 7 mmoles de CCl_4 , 118 mmoles (15 ml) de Me_3SiCl , i 50 mA, 4,4 F; t 17 h 5 min, pourcentages obtenus: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (68%), $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (9%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (13%), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCl}$ (7%), $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ (2%).

(c) *Tétrasililylation.* Anode Al, cathode acier inox, 40 ml TMU + 10 ml TDA_1 , LiCl, 11 mmoles de CCl_4 , 197 mmoles (25 ml) de Me_3SiCl , i 200 mA, 8,8 F; t 12 h 55 min, cellule dans l'eau glacée, pourcentages obtenus: $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ (60%), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ (26%), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCl}$ (6%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (4%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (3%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (1%).

2. Silylation de HCCl_3

(a) *Monosilylation.* Soit anode de Zn, cathode acier inox ou CV, 50 ml DMF ou TMU, NEt_4BF_4 , 25 mmoles de HCCl_3 , 118 mmoles (15 ml) de Me_3SiCl , i 50 mA, 2,2 F; t 29 h 15 min, cellule dans l'eau glacée, pourcentages obtenus: $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (94%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (3%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (3%).

Soit anode Mg, cathode CV, 50 ml DMF, MgCl_2 , 15 mmoles de HCCl_3 , 118 mmoles (15 ml) de Me_3SiCl , i 50 mA, 2,2 F; t 17 h 40 min, pourcentages obtenus: $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (73%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (15%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (6%) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ (6%).

(b) *Disilylation.* Anode Mg, cathode acier inox, 50 ml DMF, MgCl_2 , 9 mmoles de HCCl_3 , 87 mmoles (11 ml) de Me_3SiCl , i 50 mA; 6,6 F; t 31 h 10 min, pourcentages obtenus: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (56%), $\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2$ (22%), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ (12%), $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ (9%).

(c) *Trisilylation.* Anode Al, cathode inox, 40 ml TMU + 10 ml TDA_1 , LiCl, 14 mmoles de HCCl_3 , 197 mmoles (25 ml) de Me_3SiCl , i 200 mA; 6,6 F; t 12 h 55 min, pourcentages obtenus: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ (79%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (17%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (4%).

3. Silylation de H_2CCl_2

Avec ce composé particulièrement volatil, les vapeurs doivent être condensées par suite du léger échauffement du milieu réactionnel; un réfrigérant est adapté à la cellule avec une circulation d'éthanol à -15°C .

(a) *Monosilylation.* Anode Al, cathode acier inox, 40 ml THF + 10 ml HMPT, NEt_4BF_4 , 16 mmoles de H_2CCl_2 , 78 mmoles (10 ml) de Me_3SiCl , i 50 mA; 2,2 F; t 18 h 25 min, pourcentages obtenus: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (90%), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (10%).

(b) *Disilylation.* Anode Al, cathode acier inox, 40 ml THF + 10 ml HMPT, NEt_4BF_4 , 16 mmoles de H_2CCl_2 , 157 mmoles (20 ml) de Me_3SiCl , i 50 mA, 4 F, t 33 h 30 min, pourcentages obtenus: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (88%), $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (6%), $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2$ (6%).

Remerciements

Nous remercions le Professeur J. Périchon et son équipe pour leurs précieux conseils et l'AFME (Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie) pour son soutien financier.

Bibliographie

- 1 B.C. Pant et W.R. Bamford, Brevet anglais No. 1116460 (1966); J. Chem. Soc., 16 (1967) 1470.
- 2 G. Köbrich, K. Flory et W. Drischel, Angew. Chem., 76 (1964) 536; G. Köbrich et H. Trap, Chem. Ber., 99 (1966) 689; G. Köbrich, K. Flory et R.H. Fischer, Chem. Ber., 99 (1966) 1973.

- 3 W.T. Miller et D.M. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2089.
- 4 D.F. Hoeg, D.J. Lusk et A.L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4147.
- 5 G. Köbrich et R. Von Nagel, *Tetrahedron Lett.*, 54 (1970) 4693,4697.
- 6 D. Seyferth, F.M. Armbrecht et E.M. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) P25; 23 (1970) 361.
- 7 D. Seyferth, R.L. Lambert et E.M. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 647.
- 8 H. Normant et J. Villiéras, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 260 (1965) 4535.
- 9 J.L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 824.
- 10 K. Shiino et M. Kumada, *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.*, 2 (1960) 128.
- 11 R. Müller et S. Reichel, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 793.
- 12 E.T. MacBee, C.W. Roberts et G.W.R. Puerckauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2326; G.W.R. Puerckauer, *Diss. Abstr.*, 17 (1957) 40.
- 13 Midland Silicones Ltd., *Brevet anglais*, 1955, No. 737-963.
- 14 R. Müller et H. Beyer, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1957; Z. Sir et R. Komers, *Chem. Listy (Tchécoslovaquie)*, 50 (1956) 162; E.A. Chernyshev, V.F. Mironov et A.D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1960) 2147, cf. *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 14345d.
- 15 T. Chivers, *Organomet. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 1-64.
- 16 B. Martel et J.M. Hiriart, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2737.
- 17 J. Dunoguès, E. Jousseume et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 377.
- 18 Pour une mise au point, voir R. Calas et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem. Library*, 2 (1976) 277.
- 19 R.L. Merker et M.J. Scott, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 98.
- 20 P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunoguès, S. Sibille et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) C27.
- 21 G. Soula, *Brevet européen No. 16673 (Pr. 02/3/79)*.
- 22 J.-P. Pillot, C. Biran, E. Bacqué, P. Lapouyade, J. Dunoguès et P. Olry, *Brevet français*, No. 2599369, 1987.
- 23 J.W. Bruin, G. Schat, O.S. Ackerman et F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 13.
- 24 Pour la création de la liaison SiC par électrosynthèse voir, par exemple: (a) J.I. Yoshida, K. Muraki, H. Funashaki et N. Kawabata, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) C33; (b) T. Shono, Y. Matsumara, S. Katoh et N. Kise, *Chem. Lett.*, (1985) 463; (c) J.I. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi et N. Kawabata, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 3996.
- 25 J. Pouliquen, M. Heirtz, O. Sock, M. Troupel, *J. Chem. Educat.*, 63 (1986) 1013.