

## ACTIVATION CATALYTIQUE DES RÉACTIFS DE GRIGNARD PAR DES COMPLEXES DU NICKEL EN SÉRIE ORGANOSILICIÉE

### I. RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AVEC LES RÉACTIFS DE GRIGNARD NON RÉDUCTEURS\*

R. J. P. CORRIU, J. P. R. MASSÉ et B. MEUNIER

Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 82, Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier-Cedex (France)

(Reçu le 20 octobre 1972)

#### SUMMARY

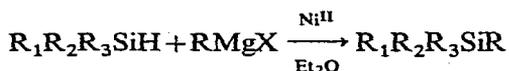
A new method of Si-C bond formation is described which involves coupling reactions between non-reducing Grignard reagents and Si-H bonds catalyzed by Ni<sup>II</sup> complexes. The steric environment of the silicon atom has little effect on the reaction.

Cobalt complexes are moderate catalysts, and those of iron, copper, zirconium and titanium are inactive.

The reactions proceed with retention of configuration at the silicon atom. This use of Grignard reagents avoids the awkward preparations of unsaturated lithium or sodium analogues (allyl, crotyl, benzyl, vinyl).

#### RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode de formation de liaison silicium-carbone est étudiée. Cette méthode implique la substitution de liaisons silicium-hydrogène à l'aide d'organomagnésiens non réducteurs activés par des quantités catalytiques de complexes du nickel (II).



Il est montré que l'environnement stérique autour de l'atome de silicium influe peu sur l'avancement de la réaction.

Les complexes du cobalt sont de médiocres catalyseurs, tandis que ceux du fer, du cuivre, du zirconium et du titane n'activent pas la réaction. Cette réaction de substitution s'effectue avec rétention presque absolue de configuration au niveau de

\* "Magnésiens non réducteurs": magnésiens ne possédant pas d'hydrogène mobile en position  $\beta$ : vinyle, allyle, crotyle, phényle, benzyle ainsi que méthyle et néopentyle; "magnésiens réducteurs": magnésiens possédant un hydrogène mobile en  $\beta$ , de façon générale, tous les magnésiens saturés à l'exception du méthyle et néopentyle.

l'atome de silicium. Cette nouvelle méthode permet d'éviter la préparation toujours mal commode des organolithiens insaturés (allyle, crotyle, benzyle, vinyle).

## INTRODUCTION

Dans la chimie organosiliciée, trois méthodes seulement sont connues pour la formation de liaisons silicium-carbone. Les deux premières sont connus depuis longtemps, il s'agit d'une part de l'action des organométalliques sur les silanes fonctionnels<sup>1-5</sup> et d'autre part de l'hydrosilation<sup>6,7</sup>. Une nouvelle voie a été récemment trouvée par Calas et coll. qui ont montré l'utilité du système chlorosilane-Mg en solution dans le HMPT<sup>8,9</sup>.

Dans le cadre de l'extension de ces méthodes de formation de liaisons Si-C, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux hydrogénosilanes trisubstitués. En effet, la liaison Si-H présente un comportement très différent suivant la nature des organométalliques. Alors que les lithiens et les sodiques donnent rapidement le produit de substitution<sup>10</sup>, les réactifs de Grignard ne réagissent pas sur les trialkylsilanes<sup>11,12</sup>. Un travail préliminaire<sup>13</sup> a montré que cette réaction était possible en utilisant des quantités catalytiques de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ .

En série carbonée, l'activation des Grignards par les complexes solubles de métaux de transition a déjà donné lieu à de nombreux travaux.

Les premiers sont ceux de Job et Reich<sup>14</sup> qui ont mis en évidence l'action catalytique du chlorure de nickel dans l'absorption de l'éthylène par le bromure de phénylmagnésium. Gilman et Lichtenwalter<sup>15</sup> et Kharasch et Fields<sup>16</sup> ont montré que les halogénures de métaux favorisent la dimérisation des réactifs de Grignard. Un développement récent des réactions de couplage de magnésiens avec des halogénures organiques apporte de nouvelles possibilités dans la synthèse de stilbènes<sup>17</sup> et l'alkylation ou l'arylation de composés vinyliques<sup>18</sup>.

Enfin des travaux sur la formation d'oléfines à partir d'alcools allyliques ont permis à Felkin et Swierczewski<sup>19</sup> et Chutt et coll.<sup>20</sup> de proposer un mécanisme sur l'activation des réactifs de Grignard en phase homogène par un complexe du nickel<sup>II</sup> (Réf. 21).

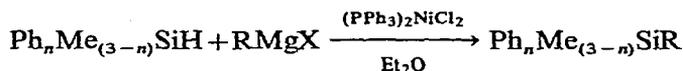
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Un travail préliminaire<sup>13</sup> a mis en évidence la substitution d'une liaison Si-H par des magnésiens insaturés en présence de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ . Dans le présent mémoire, nous proposons une étude générale de cette nouvelle méthode de synthèse. Ceci nous a amené à considérer les points suivants: (1) influence de l'environnement stérique autour du silicium et de la nature du réactif de Grignard; (2) nature du catalyseur; (3) comportement des réactifs de Grignard saturés; (4) essais avec divers complexes de métaux de transition; (5) stéréochimie de la réaction.

### (1) Influence de l'environnement stérique de l'atome de silicium et de la nature du réactif de Grignard

Nous avons étudié la réactivité de différents organomagnésiens non réducteurs vis-à-vis de trois organosilanes de formule générale  $\text{Ph}_n\text{Me}_{(3-n)}\text{SiH}$  ( $n=1,2,3$ ).

Un seul complexe a été utilisé : le chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel à raison de 2% en moles par rapport à l'organosilane. Nous avons considéré les quatre réactifs de Grignard suivants:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgCl}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ .



Toutes ces réactions sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales en solution dans l'éther éthylique à température ambiante\*.

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 1 ; Nous avons effectué des prélèvements dans le milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers. Ces échantillons, après traitement habituel\*\*, ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse. Les chiffres portés dans le Tableau 1 représentent le pourcentage de produit de substitution en fonction du temps de réaction.

TABLEAU 1

ACTION DES MAGNÉSIENS NON REDUCTEURS SUR LES ORGANOSILANES<sup>a</sup>

Composé	Grignard	Temps (h)				
		1	4	8	24	48
PhMe <sub>2</sub> SiH	MeMgBr	8	17	38	52	64
	AllylMgBr	94	(100)			
	BenzylMgBr	~1	3	6	14	22
	PhénylMgBr					~1
Ph <sub>2</sub> MeSiH	MeMgBr	5	11	16	29	44
	AllylMgBr	93	(100)			
	BenzylMgBr		~2	4	13	22
	PhénylMgBr					~1
Ph <sub>3</sub> SiH	MeMgBr			15	38	69
	AllylMgBr	4	68	92	(100)	
	BenzylMgBr					~1
	PhénylMgBr					~1

<sup>a</sup> En % de produit de substitution

Ces résultats mettent en évidence les faibles différences de réactivité entre les organosilanes pour un même réactif de Grignard. Des trois composés siliciés, seul le triphénylsilane présente une diminution sensible de la réactivité.

Quant au méthyldiphénylsilane, son comportement est analogue à celui du diméthylphénylsilane pour chacun des réactifs de Grignard.

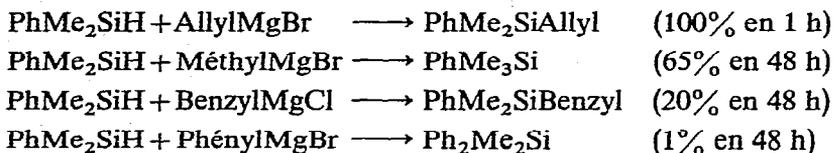
\* Nous avons utilisé un excès (10 équivalents par rapport à l'organosilane de réactif de Grignard de façon à obtenir des réactions relativement rapides. Toutefois, nous avons vérifié que dans ces conditions, aucun des magnésiens utilisés ne réagit sur les organosilanes en l'absence de catalyseur (aucune substitution après 8 jours au reflux de l'éther éthylique).

\*\* Voir partie expérimentale.

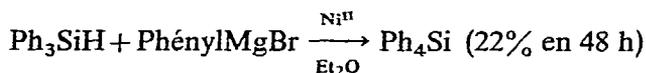
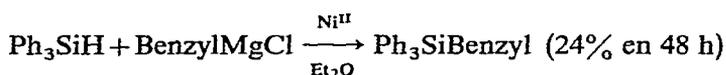
Il semble donc que l'environnement stérique autour de l'atome de silicium n'intervienne pas comme un facteur primordial de la réaction.

Par contre, la nature du réactif de Grignard paraît jouer un rôle important dans cette réaction catalytique. D'après les résultats du Tableau 1, l'ordre de réactivité des Grignards est le suivant:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr} > \text{CH}_3\text{MgBr} > \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{MgCl} > \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ .

Pour un même organosilane, les différences de réactivité des organomagnésiens sont très grandes.



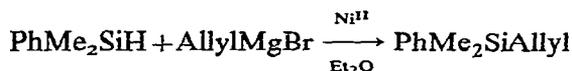
Dans le cas des magnésiens de benzyle et de phényle, les réactions sont lentes, particulièrement pour le magnésien de phényle. Ceci est dû aux conditions expérimentales. Les réactions sont toutefois possibles dans des conditions expérimentales plus rigoureuses: concentration plus élevée en catalyseur (10% en moles par rapport à l'organosilane) et reflux de l'éther éthylique.



Ces réactions sont pratiquement totales au delà d'un temps de contact de 10 jours. Il est nécessaire de souligner que la préparation de  $\text{Ph}_4\text{Si}$  n'est pas aisée, puisque Gilman<sup>22</sup> a montré que l'action du phényllithium sur  $\text{Ph}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$ ) constituait la seule voie d'accès pratique.

## (2) Influence de la nature du catalyseur

Nous avons ensuite étudié l'influence de la nature des ligands autour de l'atome de nickel. Dans ce but, nous avons considéré l'action du bromure d'allyl-magnésium sur le diméthylphénylsilane en présence de divers complexes du nickel en solvant éther éthylique.



Les différents types de catalyseurs utilisés sont les suivants: (1) des halogénures anhydres:  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{NiBr}_2$ ; (2) des complexes de structure tétraédrique:  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ ,  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ ,  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiI}_2$ ; (3) des complexes de structure plan-carré:  $[\text{P}(\text{n-Bu})_3]_2\text{NiCl}_2$ ,  $[\text{PPh}_2]_2\text{NiCl}_2$ ; (4) le diacétylacétonate de nickel:  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ , trimère avec structure octaédrique autour du nickel<sup>23</sup>; (5) le chlorure de  $\pi$ -cyclopentadiényl-triphénylphosphine nickel:  $\pi\text{-CpPPh}_3\text{NiCl}$ .

Ce dernier composé a été choisi car l'action des réactifs de Grignard sur ce chlorure donne des produits stables<sup>24</sup>.

TABLEAU 2

ACTION DU BROMURE D'ALLYLMAGNÉSIUM SUR LE DIMÉTHYLPHÉNYLSILANE EN PRÉSENCE DE DIVERS COMPLEXES DU NICKEL(II)<sup>a</sup>

Catalyseur	Temps (h)				
	1	4	8	24	48
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	94	(100)			
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub>	60	76	78	80	87
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiI <sub>2</sub>	32	65	80	(100)	
(Acac) <sub>2</sub> Ni		44	62	93	(100)
NiCl <sub>2</sub>		28	46	74	90
NiBr <sub>2</sub>		36	58	86	94
$\pi$ -Cp PPh <sub>3</sub> } NiCl	16	28	35	50	78
(PnBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	traces	traces	~1	36	45
$\left[ \begin{array}{l} \text{PPh}_2 \\ \text{PPh}_2 \end{array} \right] \text{NiCl}_2$	traces	traces	~1	11	21

<sup>a</sup> En % de produit de substitution.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 2. Son examen montre la grande efficacité des halogénures de nickel dans ce cas particulier de la substitution par le bromure d'allylmagnésium. Seuls les complexes tétraédriques du type (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) et le diacétylacétonate de nickel donnent des réactions plus rapides. Nous remarquons que les complexes de structure plan-carré présentent une longue période d'induction et leur efficacité est moins bonne que celle des complexes tétraédriques.

La bonne activité catalytique du chlorure de nickel semble due au comportement particulier du bromure d'allylmagnésium avec ce sel de nickel. En effet, l'action de ce Grignard sur NiCl<sub>2</sub> conduit à un complexe isolable : le bis( $\pi$ -allyl)nickel<sup>25</sup>.

Afin d'étendre l'étude de l'environnement autour de l'atome de nickel, nous avons étudié la substitution du même organosilane, le diméthylphénylsilane, par le bromure de méthylmagnésium activé par les mêmes catalyseurs.



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Le chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel s'avère être le catalyseur le plus efficace comme dans le cas du Tableau 2.

Par contre, les résultats du Tableau 3 mettent en évidence le rôle des phosphines ou des autres types de ligands autour de l'atome de nickel. Le chlorure de nickel est un médiocre catalyseur dans le cas du bromure de méthylmagnésium contrairement à ce qui a été observé avec le bromure d'allylmagnésium.

Les phosphines sont donc nécessaires à la stabilisation des intermédiaires réactionnels au cours du processus catalytique.

Dans le cas du chlorure de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthanenickel, il est à noter que ce complexe présente une période d'induction assez importante (cf. Tableaux 2 et 3).

TABLEAU 3

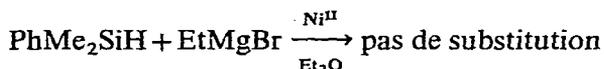
ACTION DU BROMURE DE MÉTHYLMAGNESIUM SUR LE DIMÉTHYLPHÉNYLSILANE EN PRÉSENCE DE DIVERS COMPLEXES DU NICKEL (II)<sup>a</sup>

Catalyseur	Temps (h)				
	4	8	24	48	72
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	58	79	92	(100)	
(Acac) <sub>2</sub> Ni	62	63	65	68	69
NiCl <sub>2</sub>	traces	traces	~3	4	5
$\pi$ -Cp PPh <sub>3</sub> } NiCl	13	38	84	(100)	
(PnBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	53	58	62	65	67
$\left[ \begin{array}{l} \text{PPh}_2 \\ \text{PPh}_2 \end{array} \right] \text{NiCl}_2$	traces	5	15	35	52

<sup>a</sup> En % de produit de substitution.

### (3) Comportement des réactifs de Grignard saturés

Les réactifs de Grignard saturés activés par le chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel dans l'éther éthylique ne réagissent pas avec les hydrogénosilanes tri-substitués<sup>13</sup>. L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le diméthylphénylsilane en présence des catalyseurs du Tableau 3, nous a permis de montrer que l'absence de réactivité des magnésiens saturés ne dépend pas de la nature des ligands autour du nickel



Dans les mêmes conditions expérimentales que celles des Tableaux 1, 2 et 3 on observe aucune trace de produit de substitution après 120 h de réaction. Le produit de départ est alors récupéré.

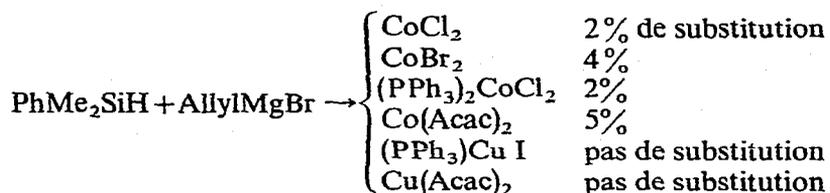
Par la suite, nous avons montré que les Grignards saturés activés par des complexes du nickel constitue un nouveau réactif susceptible de réduire des organosilanes fonctionnels très stéréosélectivement<sup>26</sup>.

### (4) Essais d'activation avec d'autres composés métalliques

Plusieurs auteurs ont montré que de nombreux sels de métaux de transition favorisent la réaction de couplage avec les réactifs de Grignard<sup>16,27</sup>. Dans le but d'étendre le type de catalyse étudiée, nous avons effectué des essais de substitution avec des composés des métaux suivants: cobalt, cuivre, fer, zirconium et titane.

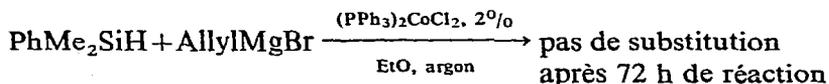
#### (a) Composés du cobalt et du cuivre

Nous avons étudié l'action du bromure d'allylmagnésium sur le diméthylphénylsilane en présence des composés suivants: CoCl<sub>2</sub> anhydre, CoBr<sub>2</sub> anhydre, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>, Co(Acac)<sub>2</sub>, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu I et Cu(Acac)<sub>2</sub>. Les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique, à température ambiante. La concentration en catalyseur est de 2% en moles par rapport au silane. Après 72 h de réaction, les pourcentages de produit de substitution sont les suivants:



Ces résultats montrent la grande différence d'efficacité entre les complexes du cobalt et ceux du nickel. Les essais effectués avec les composés du cuivre sont infructueux.

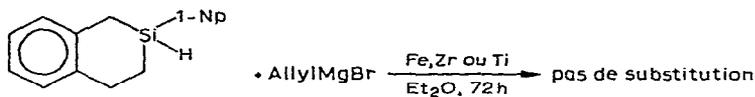
Un travail récent de Haszeldine et coll.<sup>28</sup> a mis en évidence la coordination réversible d'un silane avec un complexe du cobalt sous atmosphère d'azote, nous avons fait un essai en utilisant l'argon comme gaz inerte.



L'absence de réactivité du cobalt n'est pas liée à la nature du gaz inerte.

#### (b) Composés du fer, zirconium et titane

L'action du bromure d'allylmagnésium sur le 1,2,3,4-tétrahydro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène à température ambiante dans l'éther éthylique a été effectuée en présence des composés suivants (5%/silane) : Fe (Acac)<sub>2</sub>, Zr (Acac)<sub>4</sub> et Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>.



Dans tous les cas, l'organosilane est récupéré dans sa presque totalité. Sur ce même organosilane, nous avons également essayé d'activer les magnésiens de méthyle et de benzyle avec le tétraacétylacétonate de zirconium. On n'observe aucune réaction de substitution après 72 h de réaction.

Il semble donc que le zirconium soit un métal inefficace pour l'activation de la substitution des hydrogénosilanes.

#### (5) Stéréochimie

Le déroulement stéréochimique de cette réaction de substitution a été étudié sur un organosilane optiquement actif: le 1,2,3,4-tétrahydro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène ( $[\alpha]_D = +21.6^\circ$ ). Il est connu que tous les dérivés tétrasubstitués de ce silane cyclique ayant le même signe de rotation possèdent la même configuration<sup>10</sup>.

En présence de chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel (5%/silane) les réactifs de Grignard non réducteurs substituent rapidement dans l'éther éthylique cet organosilane optiquement actif (Tableau 4).

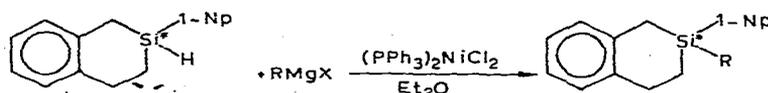


TABLEAU 4

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DE COUPLAGE DES RÉACTIFS DE GRIGNARD AVEC (+) R<sub>3</sub>SiH.

Réactif de Grignard	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> degrés	Stéréospécificité (%)
MeMgBr	+78	95 ret <sup>a</sup>
PhMgBr	+122	95 ret
VinylMgBr	+96	96 ret
AllylMgBr	+97	98 ret
CrotylMgBr	+96	98 ret <sup>b</sup>
BenzylMgBr	+90	95 ret

<sup>a</sup> ret = rétention de configuration. <sup>b</sup> Produit linéaire uniquement.

Cette réaction s'effectue avec rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium. La stéréospécificité est toujours supérieure à 95%.

Cette stéréochimie est analogue à celle observée avec les lithiens et les sodiques<sup>10</sup>.

En conclusion, nous venons de mettre en évidence une méthode de formation de liaisons Si-C qui permet d'accéder facilement aux composés tétrasubstitués du type R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>SiR' (R' = allyle, crotyle, vinyle, phényle, benzyle).

Cette méthode est très stéréospécifique. Elle permet de former la liaison Si-C à partir de Si-H. Ceci présente un progrès intéressant par rapport à la méthode de substitution de la liaison Si-H par les organolithiens. En effet, la préparation des réactifs de Grignard insaturés est toujours plus facile que celle des lithiens et sodiques correspondants.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### (1) Appareillage

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 257.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian A-60 ou T-60 dans le CCl<sub>4</sub> avec le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  par rapport au TMS.

Les points de fusion ont été mesurés avec l'appareil du Dr. Tottoli et ne sont pas corrigés.

Les activités optiques ont été mesurées avec un polarimètre Perkin-Elmer 141 dans un court domaine du spectre de 589 à 365 nm. Les rotations spécifiques correspondent à des concentrations de silane dans le cyclohexane de l'ordre de 10 mg/ml.

##### (2) Analyse chromatographique

Nous avons utilisé un appareil Girdel 75-FH-2 à détecteur à ionisation de flamme, équipé d'une colonne capillaire d'OV 17 de 25 m de longueur et 0.5 mm de diamètre, le gaz éluant étant l'azote. La colonne utilisée permet une bonne séparation des organosilanes de masse moléculaire élevée (M > 250) pour une température de la colonne inférieure à 250°. Ce type de colonne a été préparée au laboratoire<sup>29</sup>. Les injections chromatographiques sont de 0.3 à 0.5  $\mu$ l, chaque pic est identifié par com-

paraison des temps de rétention avec l'échantillon authentique et par addition de ce dernier.

L'analyse quantitative a été faite sans étalon interne.

Les pourcentages des différents produits sont calculés comme étant proportionnels au produit de la hauteur du pic par le temps de rétention<sup>30,31</sup>.

Nous avons vérifié la validité de ce calcul sur de nombreux mélanges étalons obtenus par pesée des échantillons authentiques. La précision est de l'ordre de 1 à 2%.

### (3) Méthode générale

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec. À 4 mmoles d'organosilane et 0.08 mmole de catalyseur (soit 2%/silane) ou 0.2 mmole (5%/silane), on ajoute la quantité de solvant (éther éthylique) nécessaire pour obtenir un volume initial de 40 ml. Le mélange précédent étant sous gaz inerte, on ajoute 40 mmoles de réactif de Grignard à l'aide d'une seringue. La réaction est agitée magnétiquement à la température ambiante (20°). On effectue des prélèvements de 1 ml à intervalles de temps réguliers. Ces prises d'essais sont hydrolysées dans 20 ml d'une solution 0.2 N d'acide chlorhydrique et 5 ml d'éther éthylique. L'extraction est faite avec 2 ml d'éther. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'analyse chromatographique est effectuée par injections de 0.3 à 0.5  $\mu$ l de la solution étherée ainsi obtenue.

Nous avons vérifié par chromatographie sur couche mince (support gel de silice, éluant : pentane-benzène, 9/1) que ces différentes réactions ne conduisent pas à la formation importante de produits de masse moléculaire très élevée (disilanes ou siloxanes).

Dans la série du triphénylsilane, lorsque la disparition de l'organosilane de départ est totale, le milieu réactionnel est hydrolysé et extrait, le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine neutre en éluant avec un mélange pentane-benzène, 9/1. Le produit de la réaction est alors identifié à l'échantillon authentique à l'aide de son spectre de RMN.

*Remarque.* L'avancement de ces réactions est très lié à la composition du réactif de Grignard. En effet, les Tableaux 1 et 3 donnent deux avancements différents dans le cas de la substitution du diméthylphénylsilane par le bromure de méthylmagnésium en présence de  $(PPh_3)_2NiCl_2$ .

Dans les deux cas, le même nombre d'équivalents d'organométallique a été mis en réaction. Ils sont mesurés par dosage iodométrique. Les résultats des Tableaux 2 et 3 ont été obtenus en utilisant le même réactif de Grignard pour les réactions d'un même tableau. Nous n'avons malheureusement pas vérifié la teneur en halogénures par argentimétrie.

### (4) Préparation des organosilanes $Ph_nMe_{(3-n)}SiH$ et $Ph_nMe_{(3-n)}SiR$

La préparation des organosilanes  $Ph_nMe_{3-n}SiH$  a été décrite dans la littérature<sup>1</sup>.

La méthode chromatographique pour suivre le déroulement des différentes réactions nous a amené à faire la synthèse des produits de substitution  $Ph_nMe_{(3-n)}SiR$  pour permettre l'identification des pics des chromatogrammes. La préparation de ces organosilanes est dans la littérature<sup>1</sup>.

De manière générale, ils ont été préparés par action d'organométalliques

(réactifs de Grignard ou lithiens) sur des halogéno- ou alcoxy-silanes.

Les caractéristiques physiques et la microanalyse des dérivés  $\text{Ph}_n\text{M}_{(3-n)}\text{SiR}$  ainsi obtenus sont en accord avec les données de la littérature.

#### (5) Préparation des catalyseurs

Le chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel a été préparé suivant la méthode de Yamamoto<sup>32</sup>.

Le bromure de bis(triphénylphosphine)nickel a été préparé suivant la méthode de Venanzi<sup>33</sup>.

L'iodure de bis(triphénylphosphine)nickel a été préparé suivant la méthode de Venanzi<sup>33</sup>.

Le chlorure de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthanenickel a été préparé suivant la méthode de Booth et Chatt<sup>34</sup>.

Le chlorure de bis(tri-n-butylphosphine)nickel a été préparé suivant la méthode de Jensen<sup>35</sup>.

Le chlorure de  $\pi$ -cyclopentadiénylnickel a été préparé suivant la méthode de Sch. oll<sup>36</sup>.

Le chlorure de bis(triphénylphosphine)cobalt a été préparé suivant la méthode de Venanzi et coll.<sup>37</sup>.

L'iodure de triphénylphosphinecuivre a été préparé suivant la méthode de Arbuzov<sup>38</sup>.

Les halogénures anhydres de nickel et de cobalt ont été obtenus par séchage à l'étuve à 120° pendant 48 h des halogénures hydratés commerciaux.

L'acétylacétonate de nickel et le chlorure de dicyclopentadiényltitane sont commerciaux et proviennent de Alfa Inorganics Inc.

Les acétylacétonates de cobalt, de cuivre et de fer proviennent de Schuchardt.

L'acétylacétonate de zirconium provient de Fluka A.G.

#### (6) Action des réactifs de Grignard sur le 1,2,3,4-tétrahydro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphthalène en présence de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$

Cet organosilane a été obtenu et dédoublé suivant la méthode mise au point dans le laboratoire<sup>39</sup>. Les produits de substitution de ce silane sont connus<sup>10</sup>. Les produits des réactions décrites ci-dessous ont été identifiés par les spectres RMN ou IR avec les échantillons authentiques.

Toutes les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique à température ambiante.

##### *Action du bromure de méthylmagnésium*

20 ml d'une solution 1 M de bromure de méthylmagnésium réagissent avec 500 mg de (+)silane ( $[\alpha]_D = +21.6^\circ$ ) et 30 mg de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ . Après 20 h de réaction, le mélange réactionnel est hydrolysé dans une solution à 10% d'acide chlorhydrique. Après extraction, on élimine le solvant sous pression réduite. Le produit brut est chromatographié sur colonne d'alumine basique. On isole alors 420 mg de (+)-méthylsilane ( $[\alpha]_D = +78^\circ$ ).

##### *Action du bromure de phénylmagnésium*

De la même manière que précédemment, la réaction de 400 mg du (+)silane

avec 40 mg de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  et 15 ml d'une solution 1.5 M du réactif de Grignard conduit en 24 h après traitement usuel à 320 mg de (+)phénylsilane ( $[\alpha]_D = +122^\circ$ ).

*Action du bromure de vinylmagnésium*

20 ml d'une solution 1.2 M de bromure de vinylmagnésium réagissent avec 500 mg de (+)silane et 50 mg de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ . Au bout de 48 h après traitement usuel, on récupère 370 mg de (+)vinylsilane ( $[\alpha]_D = +96^\circ$ ).

*Action du bromure d'allylmagnésium*

20 ml d'une solution 1 M de bromure d'allylmagnésium réagissent avec 500 mg de (+)silane et 30 mg de catalyseur pour donner en 24 h après traitement habituel 430 mg de (+)allylsilane ( $[\alpha]_D = +97^\circ$ ).

*Action du bromure de crotylmagnésium*

30 ml d'une solution 1.2 M de bromure de crotylmagnésium réagissent avec 1 g de (+)silane et 60 mg du complexe du nickel pour donner en 48 h après traitement habituel, 550 mg de (+)crotylsilane ( $[\alpha]_D = +96^\circ$ ). Le spectre RMN indique que seul le produit linéaire est obtenu.

*Action du chlorure de benzylmagnésium*

20 ml d'une solution 1 M de chlorure de benzylmagnésium donnent avec 500 mg de (+)silane et 30 mg de catalyseur, en 24 h et après traitement habituel, 470 mg de (+)benzylsilane ( $[\alpha]_D = +90^\circ$ ).

*Action du bromure de n-propylmagnésium*

20 ml d'une solution 1 M de ce réactif de Grignard sont mis en réaction avec 400 mg de l'organosilane racémique et 40 mg de  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ . Après 40 h à température ambiante, l'hydrogénosilane de départ est intégralement récupéré.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Docteur Felkin pour de très utiles discussions. Ils remercient également la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide financière qu'elle a apportée à la réalisation de ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. Bazant et V. Chvalovsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York, 1965.
- 2 L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 3 R. J. P. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 4 R. J. P. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229.
- 5 R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau et G. L. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.
- 6 E. Y. Lukevits et M. G. Voronkov, *Organic Insertion Reaction of Group IV Elements*, Consultants Bureau, New York, 1966.
- 7 A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 16, et références citées.
- 8 J. P. Picard, R. Calas, J. Dunogues et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 9 M. Bolourtchian, R. Calas, J. Dunogues et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 303.
- 10 R. J. P. Corriu et J. P. R. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 221.
- 11 H. Gilman et H. W. Melvin Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4050.

- 12 R. West et E. G. Rochow, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 302.
- 13 R. J. P. Corriu et J. P. Massé, *Chem. Commun.*, (1970) 213.
- 14 A. Job et R. Reich, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 179 (1924) 330.
- 15 H. Gilman et M. Lichtenwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 957.
- 16 M. S. Kharasch et E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2316.
- 17 R. J. P. Corriu et J. P. Massé, *Chem. Commun.*, (1972) 144.
- 18 K. Tamao, K. Sumitani et M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4374.
- 19 H. Felkin et G. Swierczewski, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 266 (1968) 1611.
- 20 C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *Chem. Commun.*, (1968) 1604.
- 21 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 22 H. Gilman et R. N. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1675.
- 23 G. J. Bullen, R. Mason et P. Pauling, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 457.
- 24 (a) H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida et N. Hagimara, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 86.  
(b) J. Thompson et M. C. Baird, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3443.
- 25 G. Wilke et coll., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 171.
- 26 R. J. P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 27 M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1483.
- 28 N. J. Archer, R. N. Haszeldine et R. V. Parish, *Chem. Commun.*, (1971) 524.
- 29 R. J. P. Corriu et B. Henner, Travaux non publiés.
- 30 M. Pecque, *Thèse*, Poitiers, 1969.
- 31 Orion Edwin Schupp III, *Technique of Organic Chemistry*, Vol XIII, Interscience, New York, 1968, p. 374.
- 32 K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 27 (1954) 501.
- 33 L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 719.
- 34 G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3238.
- 35 K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 229 (1936) 265.
- 36 G. E. Schroll, *U.S. Patent No. 3054,815* (1962); *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 1494c.
- 37 M. C. Browning, R. F. B. Davies, D. J. Morgan, L. E. Sutton et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4816.
- 38 A. Arbuzov, *Chem. Ber.*, 38 (1905) 1171.
- 39 R. Corriu et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1969) 3491.