

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

II. RÉDUCTION DES ORGANOSILANES FONCTIONNELS AVEC LES RÉACTIFS DE GRIGNARD SATURÉS

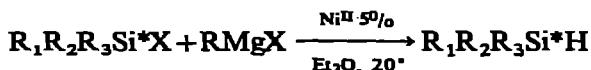
R. J. P. CORRIU et B. MEUNIER

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire Associé au C.N.R.S. N° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier-Cedex (France)

(Reçu le 10 février 1973)

SUMMARY

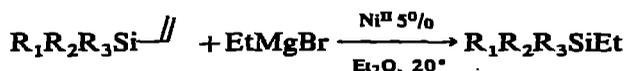
A silicon deuteride D-H exchange reaction demonstrates the reductive characteristics of saturated Grignard reagents catalytically activated by nickel complexes. Application of this reaction to the organosilanes $R_1R_2R_3SiX$ ($X = OCH_3, F, Cl$) provides a new method for their reduction.



(R = Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu)

The reduction takes place with retention of configuration at the silicon atom for methoxy- and fluorosilanes. However inversion of configuration occurs in the case of chlorosilanes.

This new type of reaction can also be used for the reduction of vinylsilanes.

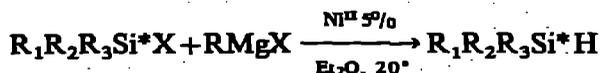


These results show the reductive properties of the Ni-H bond formed by β -elimination of the Ni-R intermediate.

RÉSUMÉ

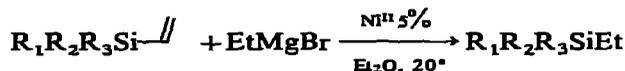
Une réaction d'échange D-H avec un deutérosilane met en évidence le caractère réducteur des réactifs de Grignard saturés activés catalytiquement par des complexes du nickel.

L'application de cette réaction aux organosilanes $R_1R_2R_3SiX$ ($X = OCH_3, F, Cl$) conduit à une nouvelle méthode de réduction de ces composés.



(R = Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu)

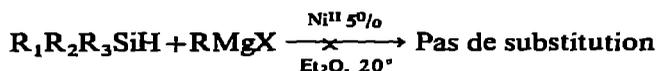
Cette réduction s'effectue avec rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium dans le cas des méthoxy- et fluorosilanes. Par contre, la stéréochimie observée pour les chlorosilanes est l'inversion de configuration. Ce nouveau type de réaction permet également la réduction des vinylsilanes.



L'ensemble de ces résultats met en évidence les propriétés réductrices de la liaison Ni-H issue de la décomposition d'un nickel-alkyl par β élimination.

INTRODUCTION

Dans un précédent travail¹ sur l'activation des réactifs de Grignard, nous avons montré que les organomagnésiens non réducteurs* substituent des liaisons Si-H en présence de complexes du nickel. Nous avons vu également que les organomagnésiens saturés ne donnent aucune réaction de substitution avec les hydrogéné-silanes dans l'éther éthylique.



(R = Et ou n-Pr)

On peut penser que cette inertie provient de la réaction de β -élimination du composé Ni-R intermédiairement formé².



De nombreux travaux ont déjà été effectués sur la décomposition des groupes alkyles liés à un métal de transition³⁻⁵. Par contre, peu d'auteurs ont étudié les propriétés réductrices des complexes de métaux de transition issus de cette décomposition. Un des seuls exemples à notre connaissance est l'hydrogénéolyse des alcools allyliques obtenue par l'activation du bromure de n-propylmagnésium par $(PPh_3)_2NiCl_2$ ⁶.

Dans le présent mémoire, nous avons d'abord mis en évidence l'existence d'une liaison Ni-H dans les réactifs de Grignard activés par des complexes du nickel, en considérant la réaction d'échange avec un deutérosilane >Si-D .

Nous avons ensuite étudié l'aptitude réductrice de ces réactifs vis-à-vis de silanes fonctionnels d'une part et de vinylsilanes d'autre part.

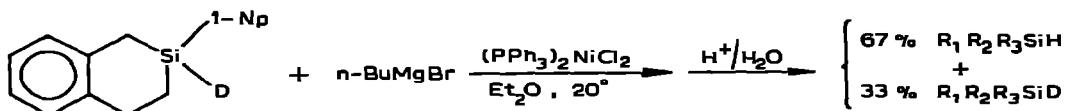
RÉSULTATS

Afin de mettre en évidence la formation d'hydrure de nickel, nous avons étudié l'action des réactifs de Grignard saturés sur un deutérosilane en présence de complexes du nickel.

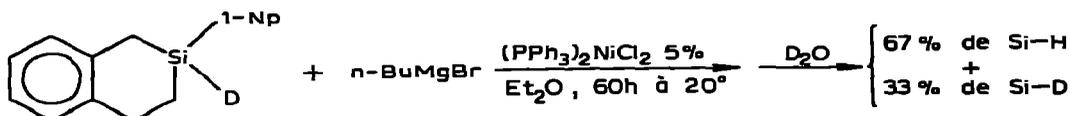
* On peut considérer deux catégories de réactifs de Grignard : (1) Les magnésiens non réducteurs n'ayant pas d'hydrogène mobile en position β (allyle, méthyle, phényle etc.); (2) Les magnésiens réducteurs possédant un hydrogène mobile en position β (magnésiens saturés).

(1) *Étude de la réaction d'échange D-H*(a) *Mise en évidence de l'échange D-H*

L'action du bromure de n-butylmagnésium sur le 1,3,4-trihydro-2-deutéro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène en présence de 5% (en moles par rapport au silane) de $(PPh_3)_2NiCl_2$ mène après 60 h de réaction à un mélange de silane non deutériée et de produit de départ :



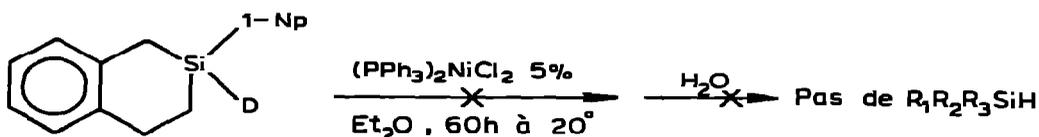
Avant de poursuivre l'étude de cette réaction d'échange nous nous sommes attachés à montrer que ce transfert d'ion hydrure était dû effectivement au système "magnésien-catalyseur". Dans ce but, nous avons effectué les manipulations suivantes.

(1) Nous avons d'abord étudié la deutérololyse par D_2O 

On observe le même pourcentage de silane quel que soit l'agent d'hydrolyse H_2O ou D_2O . L'échange D-H est donc antérieur à l'hydrolyse.

(2) Nous avons étudié ensuite l'action du magnésien sur le deutérosilane en l'absence de catalyseur. Nous n'observons aucune réaction d'échange. Le deutérosilane est intégralement récupéré. Ceci permet de mettre en évidence le rôle effectif du nickel dans cette réaction.

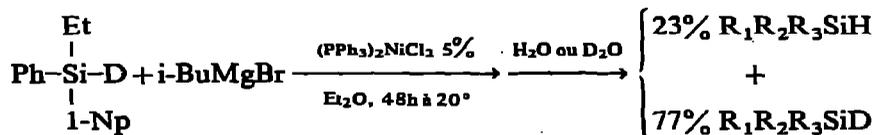
(3) Nous avons également mis en réaction le deutérosilane avec 5% de catalyseur seul. Nous n'observons aucune réaction d'échange.



Le catalyseur seul n'est donc pas responsable de l'échange. Dans cette dernière réaction, le produit de départ est également récupéré quantitativement.

Cette étude préliminaire confirme que la réaction d'échange est effectivement due au système $RMgX$ -nickel.

Sur un organosilane acyclique, la réaction d'échange a également été observée.



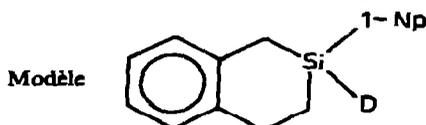
Afin d'étudier l'influence de la nature du radical du réactif de Grignard et celle du catalyseur, nous avons considéré l'action de deux organomagnésiens: d'une part, le bromure d'isobutylmagnésium; d'autre part, le bromure d'éthylmagnésium connu pour être peu réducteur.

L'action de ces deux réactifs de Grignard sur le deutérosilane cyclique a été étudiée en présence de deux catalyseurs: $(PPh_3)_2NiCl_2$ et $NiCl_2$.

Nous avons suivi l'avancement de l'échange en effectuant deux prélèvements dans le milieu réactionnel aux temps $t_0 + 30$ min et $t_0 + 3$ h. Ces prises d'essais ont été analysées quantitativement par spectroscopie IR (cf. Partie expérimentale).

De l'examen des résultats expérimentaux (voir Tableau 1), il ressort que $NiCl_2$ présente une faible efficacité dans ces réactions d'échange. Ceci met en évidence le rôle des ligands dans le déroulement de ces réactions catalytiques. Nous avons déjà signalé ce fait dans le cas des réactions de substitution^{1b}.

TABLEAU 1

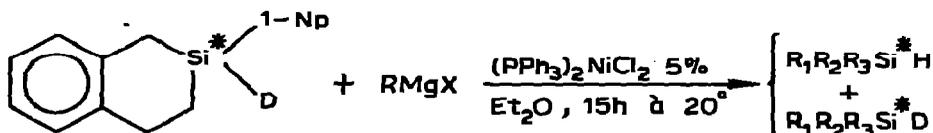
ÉCHANGE Si-D/Si-H % DE R_3SiH FORMÉ EN FONCTION DU TEMPS

Magnésiens	Catalyseur	Temps	
		30 min	3 h
CH_3-CH_2MgBr	$(PPh_3)_2NiCl_2$	5	60
	$NiCl_2$	5	14
$CH_3 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-CH_2MgBr$	$(PPh_3)_2NiCl_2$	5	14
	$NiCl_2$	2	3

Par contre, le Tableau 1 montre que l'échange D-H est plus rapide avec le magnésien d'éthyle qu'avec le magnésien d'isobutyle, bien que ce dernier soit habituellement considéré comme meilleur réducteur.

(b) Stéréochimie de la réaction d'échange

Nous avons étudié l'action de divers réactifs de Grignard saturés sur le deutérosilane cyclique optiquement actif en présence de 5% de $(PPh_3)_2NiCl_2$.



(R = Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu)

Après 15 h de réaction, l'analyse IR du mélange réactionnel nous donne sa composition. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. La réaction d'échange

TABLEAU 2

STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE D-H

Réactif de Grignard	% de $R_1R_2R_3Si H^a$	Stéréospécificité
EtMgBr	80	100 RN ^b
n-PrMgBr	61	98 RN
i-PrMgBr	34	100 RN
n-BuMgBr	58	96 RN
i-BuMgBr	21	98 RN

^aAprès 15 h de réaction à 20° dans l'éther éthylique ^bRN: rétention de configuration.

s'effectue avec rétention absolue de la configuration au niveau de l'atome de silicium.

Nous pouvons classer les réactifs de Grignard par ordre d'efficacité de la façon suivante :



Dans la suite de ce mémoire, nous retrouverons ce même ordre de réactivité pour les réactions de réduction.

(2) Réduction d'organosilanes fonctionnels

Après la mise en évidence de la réaction d'échange D-H nous avons abordé le développement des possibilités réductrices de ces mêmes réactifs vis-à-vis des organosilanes fonctionnels.

Il n'est pas inintéressant d'introduire en chimie organosiliciée une nouvelle méthode de réduction des liaisons >Si-X ($X = \text{OCH}_3, \text{F}, \text{Cl}$)

Les liaisons >Si-OR sont souvent difficiles à réduire. Les borohydrures alcalins, par exemple, ne permettent pas cette réduction (NaBH_4 ne réduit pas un dialcoxysilane⁷. L'emploi de LiAlH_4 est nécessaire).

(a) Réduction des alcoxysilanes

De façon générale, les réactifs de Grignard saturés réagissent avec une liaison Si-O pour donner le produit de substitution⁸. Toutefois, il est connu que les alcoxysilanes très encombrés sont difficilement substitués par les organomagnésiens^{9,10}.

A haute température, il est en outre possible d'obtenir la réduction de l'alcoxysilane¹¹. Valade et Metras ont montré que dans ces conditions la réduction était due à la décomposition thermique du réactif de Grignard¹².

Influence de la nature du réactif de Grignard et stéréochimie de la réduction. Afin d'étudier le comportement des réactifs de Grignard activés par du nickel, nous avons choisi un modèle qui soit suffisamment encombré pour ne donner lieu à aucune réaction avec les magnésiens en l'absence de catalyseur.

Le (+)-éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane répond à ce critère.

Nous avons donc vérifié au préalable que les magnésiens saturés ne réagissent effectivement pas sur ce méthoxysilane dans l'éther éthylique à température ambiante ou à reflux du solvant.

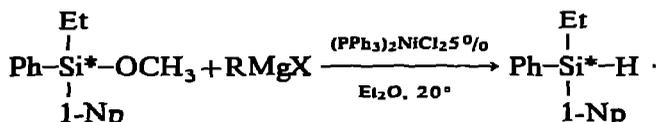
En présence de 5% de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$, le (+)-éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane est réduit par les réactifs de Grignard saturés (voir Tableau 3).

TABLEAU 3

RÉDUCTION DU (+)-ÉTHYLPHÉNYL-1-NAPHTHYLMÉTHOXY-SILANE PAR LES MAGNÉSIENS SATURÉS EN PRÉSENCE DE $(PPh_3)_2NiCl_2$ - % DE $R_1R_2R_3SiH$ FORMÉ

Magnésien	Temps (h)					Stéréospécificité
	4	8	24	48	72	
EtMgBr (à reflux du solvant)	33	46	98	(100)		94 RN ^a
EtMgBr	26	34	49	75	85	100 RN
n-PrMgBr	16	25	37	51	62	98 RN
i-PrMgBr	5	8	14	20	24	94 RN
n-BuMgBr	10	17	55	85	90	99 RN
i-BuMgBr	≈ 1	2	3	5	6	93 RN
t-BuMgCl	0	0	0	0	0	

^aRN : rétention de configuration.



Les résultats du Tableau 3 montrent que les magnésiens des bromures linéaires (Et, n-Pr, n-Bu) sont beaucoup plus réducteurs que les magnésiens des bromures ramifiés (i-Pr, i-Bu). Dans le cas du chlorure de tert-butylmagnésium, il est à noter que l'on n'observe aucune réduction après 72 h de réaction à une température de 20°. Toutes ces réactions de réduction s'effectuent avec rétention presque absolue de la configuration au niveau de l'atome de silicium. Cette nouvelle méthode de réduction s'est avérée infructueuse dans le cas des groupements alcoyles très encombrés.

Dans des conditions expérimentales analogues à celles du Tableau 3, le 1-méthylphénylnaphtyl-t-butoxysilane n'est pas réduit par le bromure d'éthylmagnésium avec $(PPh_3)_2NiCl_2$.

Influence de la nature du catalyseur. Nous avons d'abord étudié l'influence de la nature des ligands autour de l'atome de nickel. Nous avons ensuite essayé d'étendre ce type de réduction catalytique à d'autres métaux de transition. Pour cette étude, nous avons considéré l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane en présence de 5% en moles des différents complexes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4. L'examen de ce tableau, montre que le complexe le plus efficace est $\pi\text{-Cp}(PPh_3)NiCl$ connu pour donner des complexes stables avec les réactifs de Grignard¹³.

Un complexe tétraédrique tel que $(PPh_3)_2NiCl_2$ est un bon catalyseur de cette réaction de réduction. Les deux complexes de structure plan-carré (DPE) $NiCl_2^*$ et $(P\text{-}n\text{-Bu}_3)_2NiCl_2$, présentent une médiocre activité catalytique. Quant au $Ni(\text{Acac})_2^{**}$, son efficacité est plus faible que celle du $NiCl_2$.

* DPE : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

** $Ni(\text{Acac})_2$: diacétylacétonate de nickel.

TABLEAU 4

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR L'ÉTHYLPHÉNYL-1-NAPHTHYLMÉTHOXY-SILANE EN PRÉSENCE DE DIVERS COMPLEXES (5% en moles)*. % DE PRODUIT DE RÉDUCTION

Complexes	Temps (h)				
	4	8	24	48	72
$(PPh_3)_2NiCl_2$	26	34	48	75	85
$\begin{matrix} PPh_3 \\ \diagdown \\ NiCl_2 \\ \diagup \\ PPh_3 \end{matrix}$	35	49	64	68	71
$(P-n-Bu_3)_2NiCl_2$	5	15	21	23	27
$(P-cyclohexyl_3)_2NiCl_2$	23	32	41	43	59
$Ni(Acac)_2$	16	19	25	29	35
$\begin{matrix} CP \\ \diagdown \\ Ni-Cl \\ \diagup \\ PPh_3 \end{matrix}$	42	57	84	97	(100)
$NiCl_2$	3	9	22	35	48
$NiCl_2, PPh_3$			1	3	79
$(PPh_3)_2COCl_2$					0
$Fe(Acac)_2$					0
$Zr(Acac)_4$	6	13	26	38	48
Cp_2ZrCl_2	1	2	14	42	60
$Zr(isopropoxy)_4$			1	2	4

*Les réactions ont été effectuées à 20°.

Nous obtenons un curieux résultat en utilisant un mélange équimoléculaire de PPh_3 et de $NiCl_2$. Une période d'induction très longue précède la réduction rapide du méthoxysilane. Cette expérience a été reproduite plusieurs fois, dans certains cas la période d'induction peut-être supérieure à 72 h.

Influence de la nature du métal de transition. Nous avons essayé d'utiliser d'autres complexes de métaux de transition pour catalyser la réduction des méthoxysilanes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4. Les complexes du cobalt et du fer ne donnent aucune réaction, par contre, les complexes du zirconium présentent une efficacité analogue aux complexes du nickel.

(b) Réduction des fluorosilanes

Nous avons effectué cette étude sur un fluorosilane encombré: l'éthylphényl-1-naphtylfluorosilane. Celui-ci n'est substitué que lentement par les réactifs de Grignard saturés. Cette substitution est particulièrement lente dans le cas des magnésiens de n-butyle, i-butyle, etc.

Nous avons étudié dans les mêmes conditions expérimentales l'action du bromure d'éthylmagnésium sur ce fluorosilane en présence et en l'absence de $(PPh_3)_2NiCl_2$. Les deux réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique à 20°. Les résultats comparatifs sont présentés dans le Tableau 5.

En l'absence du complexe du nickel, aucun produit de réduction n'est observé. Par contre, la présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$ permet la réduction du fluorosilane.

Toutefois, cette réaction s'effectue concurremment à la substitution. C'est la raison pour laquelle nous avons abandonné $EtMgBr$ au profit de $n-BuMgBr$ qui

TABLEAU 5

ACTION DU MAGNÉSIEU DU BROMURE D'ÉTHYLE SUR L'ÉTHYLPHÉNYL-1-NAPHTYLFLUOROSILANE AVEC OU SANS $(PPh_3)_2NiCl_2$

Temps (h)	% de produit de substitution		% de produit de réduction	
	Sans catalyseur	Avec $(PPh_3)_2NiCl_2$	Sans catalyseur	Avec $(PPh_3)_2NiCl_2$
4	5	8	0	20
8	9	17	0	25
24	20	28	0	55
48	40	37	0	63
72	56	37	0	63

TABLEAU 6

ACTION DU BROMURE DE n-BUTYLMAGNÉSIEU SUR L'ÉTHYLPHÉNYL-1-NAPHTYLFLUOROSILANE AVEC DIVERS COMPLEXES^a

Temps (h)	Catalyseur			% de Si-H		
	% de Si-n-Bu ^b			% de Si-H		
	$\begin{matrix} Cp \\ \diagup \\ Ni-Cl \\ \diagdown \\ PPh_3 \end{matrix}$	$(PPh_3)_2NiCl_2$	$\begin{bmatrix} PPh_2 \\ \diagup \\ NiCl_2 \\ \diagdown \\ PPh_2 \end{bmatrix}$	$\begin{matrix} Cp \\ \diagup \\ Ni-Cl \\ \diagdown \\ PPh_3 \end{matrix}$	$(PPh_3)_2NiCl_2$	$\begin{bmatrix} PPh_2 \\ \diagup \\ NiCl_2 \\ \diagdown \\ PPh_2 \end{bmatrix}$
4			1	10	5	8
8			4	13	16	11
24	1	1	7	28	53	23
48	4	2	12	46	65	33
72	7	6	18	58	67	39

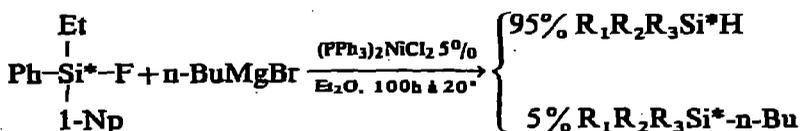
^a Toutes les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique à 20° avec 5% en mole de catalyseur. ^b Sans catalyseur, il se forme 8% de $R_1R_2R_3Si-n-Bu$ après 72 h de temps de contact.

substitue beaucoup plus lentement les fluorosilanes en l'absence de catalyseur (voir Tableau 6).

Influence de la nature du catalyseur. Dans ce but, l'action du magnésien du bromure de n-butyle sur le fluorosilane précédemment utilisé a été abordé en présence de trois complexes: $(PPh_3)_2NiCl_2$, $(DPE)NiCl_2$, $\pi-Cp(PPh_3)NiCl$. Nous avons rassemblé ces résultats dans le Tableau 6.

Notons que le $(DPE)NiCl_2$ semble favoriser la réaction de substitution. Dans le cas du $\pi-Cp(PPh_3)NiCl$, l'activation du magnésien est orientée dans sa presque totalité vers la réduction.

Stéréochimie de la réduction des fluorosilanes. L'action du bromure de n-butylmagnésium sur le (-)-éthylphényl-1-naphtylfluorosilane en présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$ conduit presque essentiellement au produit de réduction.



L'éthylphényl-1-naphtylsilane obtenu possède le même signe de rotation que le fluorosilane. Les configurations absolues de ces deux organosilanes sont connues¹⁴.

La réduction s'effectue avec rétention de la configuration autour de l'atome de silicium. La stéréospécificité est de 90%.

(c) Réduction des chlorosilanes—Stéréochimie

Nous avons étudié l'action du bromure de n-butylmagnésium sur le (+)-éthylphényl-1-naphtylchlorosilane en présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$ dans l'éther éthylique. Après des temps de contact de 4, 8, 24, 48 h les pourcentages d'hydrosilane sont respectivement les suivants : 13, 28, 65 et 98%. Après 50 h, la réaction est totale et on n'observe que 0.5% de produit de substitution (en l'absence de catalyseur le magnésien ne réagit pas sur l'organosilane).

Le silane obtenu a le même signe de rotation que le chlorosilane, la réduction s'effectue donc avec inversion de configuration autour de l'atome de silicium¹⁴. La stéréospécificité de cette réaction est de 98%.

(3) Réduction des vinylsilanes

Nous avons enfin étudié l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane en présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$ dans l'éther éthylique (voir Tableau 7).

En l'absence de catalyseur, l'action du réactif de Grignard conduit très lentement au seul produit de substitution de la liaison Si-OCH₃.

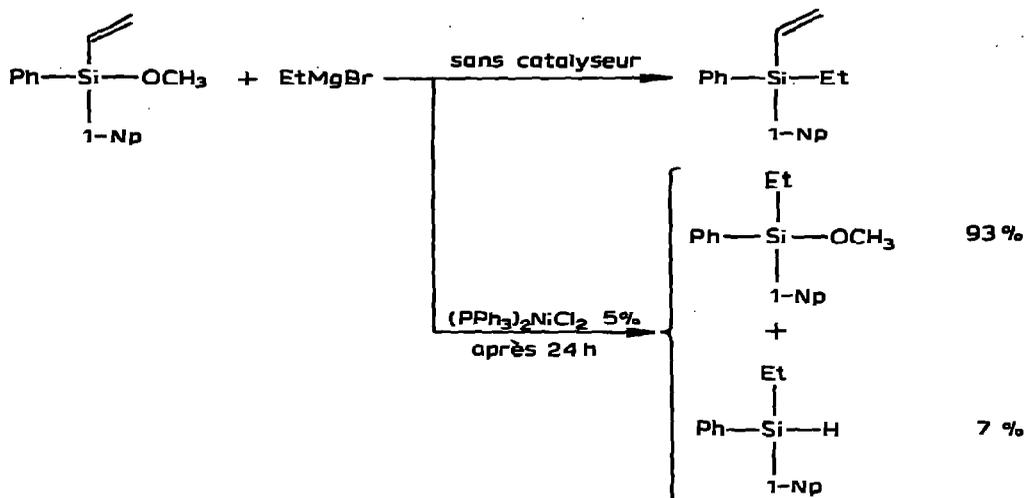
TABLEAU 7

ACTION DU MAGNÉSIE DU BROMURE D'ÉTHYLE SUR LE VINYLPHÉNYL-1-NAPHTYL-MÉTHOXY-SILANE EN PRÉSENCE DE $(PPh_3)_2NiCl_2$. % DE PRODUITS FORMÉS

Temps (h)	Produits formés	
	$\begin{array}{c} Et \\ \\ Ph-Si-OCH_3 \\ \\ 1-Np \end{array}$	$\begin{array}{c} Et \\ \\ Ph-Si-H \\ \\ 1-Np \end{array}$
1	47	0
4	77	0
8	87	~ 1
24	93	7
72	68	32

En présence de catalyseur, le produit principalement obtenu est l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane. Celui-ci correspond à la réduction de groupement vinyle. L'éthylméthoxysilane ainsi formé est susceptible d'être réduit par le système EtMgBr-Ni (cf. Tableau 3). Toutefois, dans le cas présent, nous remarquons que cette réduction du groupement méthoxyle s'effectue très lentement au point que l'éthylméthoxysilane est facilement isolable par cristallisation fractionnée.

Il semble donc que la réduction rapide du groupement vinyle conduise à la formation *in situ* d'une espèce peu favorable à la réduction de la liaison Si-OCH₃.

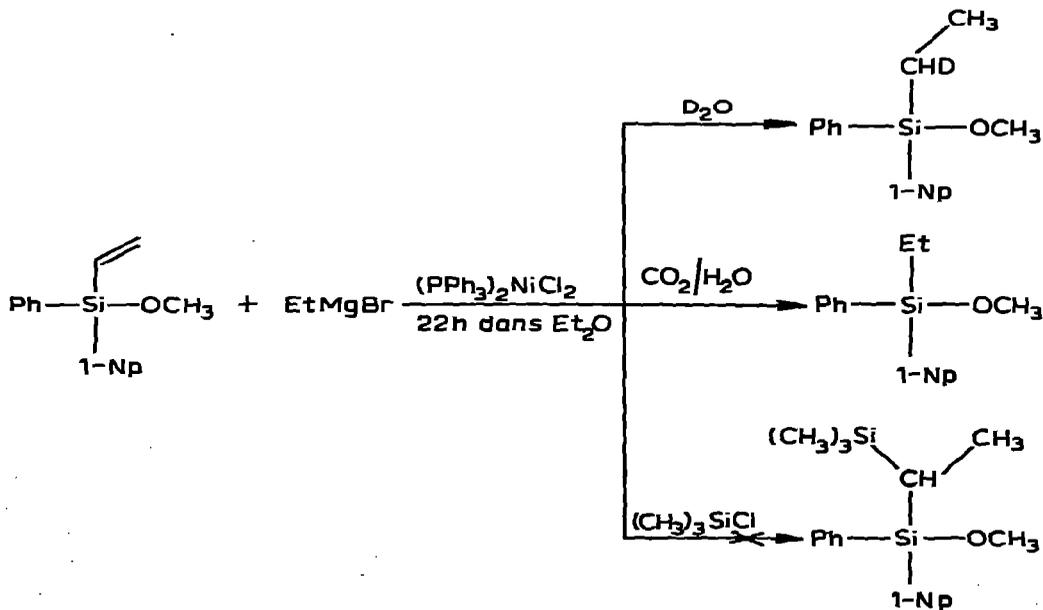


Nous avons essayé de mettre en évidence cette espèce intermédiaire.

Après 22 h de réaction, la deutérololyse par D_2O du milieu réactionnel nous a permis d'isoler l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane avec une incorporation de deutérium en α de l'atome de silicium dans le groupement éthyle.

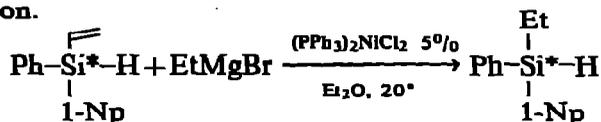
Nous avons essayé la carbonatation du milieu réactionnel afin d'obtenir l'acide en α de l'atome de silicium. Cette carbonatation s'effectue très lentement, finalement un acide silicié se forme avec un très mauvais rendement (on note une formation importante de silanol).

L'action du triméthylchlorosilane sur le milieu réactionnel ne nous a pas permis d'isoler d'autres produits que l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane.



Séréochimie de la réduction des vinylsilanes

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le (-)-vinylphényl-1-naphtylsilane en présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$ dans l'éther éthylique conduit à l'éthylsilane de même signe de rotation. Cette réaction s'effectue avec 98% de rétention de configuration.

*Cas des vinylsilanes trisubstitués*

L'action du magnésien d'éthyle activé par $(PPh_3)_2NiCl_2$ sur le tribenzylvinylsilane conduit au tribenzyléthylsilane dans l'éther éthylique. Toutefois, il faut noter que l'on obtient difficilement une réduction totale du groupement vinyle, la réaction donne en général un mélange Si-Et/Si-Vi avec 60-70% de Si-Et. Il semble donc que la présence d'un groupement alcoyle sur l'atome de silicium favorise la réduction du groupement vinyle. Ce comportement est analogue à celui obtenu dans le cas de l'addition des réactifs de Grignard sur les vinylalcoxysilanes¹⁵.

DISCUSSION

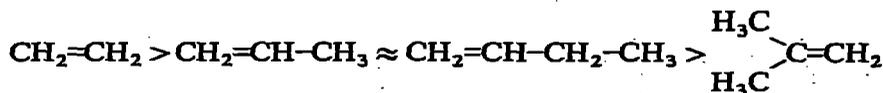
L'ensemble de ces résultats nous permet de mettre en évidence le comportement des réactifs de Grignard saturés en présence de complexes du nickel. Ces résultats montrent principalement que les complexes contenant la liaison Ni-R issus de l'action d'un magnésien saturé sur le métal de transition sont très instables et ne donnent lieu à aucune réaction de substitution avec Si-H ou Si-X (X = OCH₃, F, Cl) dans l'éther éthylique. Par contre, la formation de Ni-H issu de la décomposition de Ni-R par β élimination rend compte de l'ensemble de nos résultats.



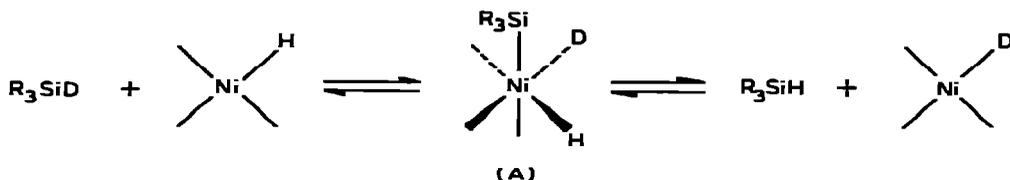
Le comportement des réactifs de Grignard saturés en fonction de la nature du radical dans les réactions d'échange ou de réduction met en évidence l'existence de l'équilibre (1).

En effet, nous avons vu que les organomagnésiens donnant des oléfines terminales monosubstituées sont les plus efficaces dans la réduction des méthoxysilanes. Ainsi le magnésien du bromure d'éthyle s'avère le plus réducteur dans ces réactions catalytiques. A l'opposé, des magnésiens considérés comme très réducteurs tels que le chlorure de tert-butylmagnésium et le bromure d'isobutylmagnésium donnent de très mauvais résultats (voir Tableau 3). Ces deux organomagnésiens donnent des complexes nickelalkyles dont la décomposition par β élimination conduit à une oléfine disubstituée.

C'est ainsi que le classement par ordre d'efficacité des magnésiens est analogue à celui généralement admis¹⁶ sur la facilité de coordination des oléfines avec un métal de transition.



Sans préjuger de la nature et du nombre de ligands autour de l'atome de nickel, il est possible d'admettre que la réaction d'échange s'effectue selon le processus suivant :



L'addition oxydante du deutérosilane, considérée généralement comme étant *cis*, conduit à la formation du complexe (A). Un tel intermédiaire permet de rendre compte de la rétention de configuration dans l'échange D-H.

En ce qui concerne la stéréochimie des différentes réactions de réduction, nous pouvons remarquer qu'elles sont toujours très stéréosélectives. Pour la réaction d'échange D-H, on observe la rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium de la même façon qu'avec $LiAlH_4$ ¹⁷. Par contre, dans le cas de la réduction des organosilanes fonctionnels, le système $RMgX$ -nickel a un comportement stéréochimique différent de $LiAlH_4$ ¹⁷.

$R_1R_2R_3SiX$	$LiAlH_4$	$RMgX$ -nickel
X		
OCH_3	Rétention	Rétention
F	Inversion	Rétention
Cl	Inversion	Inversion

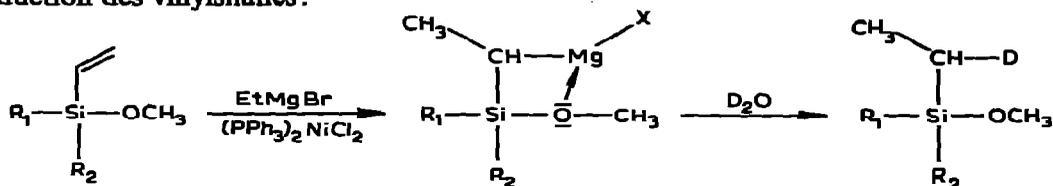
Alors que l'hydrure d'aluminium-lithium réduit les fluorosilanes avec inversion de configuration, on obtient la stéréochimie opposée en utilisant le système $RMgX$ -nickel.

En ce qui concerne le mécanisme de ces réductions de liaisons Si-X, un processus analogue à celui proposé pour la réaction d'échange ne peut être envisagé. L'addition oxydante de liaisons Si-X sur un complexe de métal de transition est impossible. Des études sont en cours pour permettre une approche du mécanisme de la réduction des organosilanes fonctionnels. D'après la stéréochimie des réductions, il est raisonnable de penser que les réductions sont dues à une attaque nucléophile d'hydrure de nickel sur l'atome de silicium.

Quant à la réduction des vinylsilanes, il semble également possible d'envisager que la réduction du groupement vinyle soit due à une attaque nucléophile d'un hydrure de nickel sur le carbone en β de l'atome de silicium. Dans le cas d'un vinylméthoxysilane, nous avons vu que la réduction du groupement méthoxyle s'effectue très lentement, beaucoup plus lentement que dans le cas d'un trialkylméthoxysilane. Il semble donc que la réduction rapide du groupement vinyle conduise à la formation d'une espèce peu favorable à la réduction du méthoxyle.

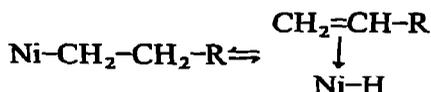
L'absence de réactivité de cet intermédiaire avec CO_2 et $(CH_3)_3SiCl$ montre que le carbonion issu de l'attaque de Ni-H sur le vinylsilane est très peu réactif.

Ce comportement est analogue à celui observé par Cason et Brooks¹⁸ lors de l'étude de l'addition des organolithiens sur les vinylsilanes. En tenant compte des résultats donnés par la deutérolyse, il est possible d'envisager le schéma suivant pour la réduction des vinylsilanes :



On peut admettre une solvatisation intramoléculaire par l'atome d'oxygène du groupe méthoxyle, ce qui permet d'expliquer la très lente réduction de ce groupement.

En conclusion, cette étude de l'activation des organomagnésiens saturés par des complexes du nickel, nous a permis de mettre en évidence l'existence de l'équilibre :



Par ailleurs, l'activation catalytique de ces réactifs de Grignard conduit à une nouvelle méthode de réduction des organosilanes fonctionnels. Cette méthode très stéréosélective de réduction des liaisons Si-X (X = OCH₃, F, Cl) n'est pas sans intérêt pratique dans un domaine où seuls les hydrures d'aluminium sont utilisables.

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 et T-60 dans le CCl₄ avec le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en δ 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, l'hexane ou le CCl₄ 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 de 0.5 mm de diamètre, le gaz éluant étant l'azote. Les injections chromatographiques sont de 0.3 à 0.5 μ l, chaque pic est identifié par comparaison des temps de rétention avec l'échantillon authentique et par addition de ce dernier.

L'analyse quantitative a été effectuée suivant le mode décrit dans le mémoire précédent^{1b}. Toutefois, dans le cas de l'analyse chromatographique des chlorosilanes, celle-ci a été effectuée après une méthylation préalable des prises d'essais, conformément à la méthode mise au point dans notre laboratoire¹⁹.

(3) Réactions d'échange D-H

(a) Préparation des deutérosilanes

Préparation du 1,3,4-trihydro-2-deutéro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène racémique. On traite 12 g de 1,3,4-trihydro-2-chloro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène (préparé selon la réf. 20) par 1.2 g de LiAlD_4 dans 150 ml d'éther anhydre. Après 1 h à reflux, la réaction est totale. On hydrolyse avec une solution 2 N d'acide chlorhydrique à 0°. Après extraction, séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant, on purifie le produit par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant: pentane-benzène, 9/1). Le produit cristallise dans le pentane à -20° . On récupère 7 g de produit. Point de fusion: $43-45^\circ$. IR: pas de $\nu(\text{Si-H})$ à 2140 cm^{-1} ; bande $\nu(\text{Si-D})$ à 1548 cm^{-1} . RMN: pas de quintuplet à $\delta 5.0$; singulet à $\delta 2.40$ au lieu d'un doublet.

Préparation du 1,3,4-trihydro-2-deutéro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène optiquement actif. On traite 5 g de (+)-1,3,4-trihydro-2-menthoxy-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène²⁰ par 0.34 g de LiAlD_4 dans 50 ml d'éther anhydre. La réaction est totale en 8 h à reflux du solvant. Après traitement habituel et purification du produit par chromatographie sur colonne d'alumine acide (éluant: pentane-benzène, 9/1), on récupère 2.5 g de produit huileux. La rotation spécifique est $[\alpha]_D = +16.2^\circ$ (17 mg pour 1 ml de cyclohexane).

Malgré différentes tentatives, ce deutérosilane n'a pu être cristallisé. IR: pas de $\nu(\text{Si-H})$ à 2140 cm^{-1} . RMN: spectre identique à celui du produit racémique.

Préparation de l'éthylphényl-1-naphtyldeutérosilane. On traite 5 g d'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane²¹ par 0.54 g de LiAlD_4 dans 50 ml d'éther anhydre. La réaction est totale après 4 h à reflux du solvant. Après traitement habituel et purification sur colonne d'alumine neutre (éluant: pentane-benzène, 9/1), le produit cristallise dans l'hexane à 0°. Point de fusion $31-32^\circ$. IR: pas de $\nu(\text{Si-H})$ à 2130 cm^{-1} ; bande $\nu(\text{Si-D})$ à 1548 cm^{-1} . RMN: pas de Si-H à $\delta 5.2$.

(b) Mise en évidence de l'échange D-H

On traite 548 mg de deutérosilane cyclique dilué dans 9.5 ml d'éther anhydre par 10.5 ml d'une solution 1.9 M de bromure de n-butylmagnésium en présence de 65.4 mg de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$. Après 60 h de réaction à la température de 20° on hydrolyse avec une solution diluée d'HCl. Après traitement habituel on chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant: pentane-benzène, 9/1). L'analyse du spectre IR du mélange réactionnel (100 mg/ml CCl_4) donne 67% de silane non deutérié.

La même manipulation effectuée dans les mêmes conditions expérimentales mais suivie d'une hydrolyse avec 5 ml de D_2O donne d'après le spectre IR le même pourcentage de produit non deutérié.

On traite 548 mg de deutérosilane cyclique dilué dans 9.5 ml d'éther anhydre par 10.5 ml d'une solution 1.9 M de bromure de n-butylmagnésium sans catalyseur. Après 60 h de réaction à 20° le spectre IR montre qu'il ne s'est pas formé de R_3SiH . On récupère 500 mg de produit de départ.

200 mg de deutérosilane cyclique sont agités avec 65 mg de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ dans 20 ml d'éther éthylique à 20° . Le milieu n'est pas homogène. Après 60 h, on traite par une solution diluée d'HCl. Après chromatographie sur colonne d'alumine neutre, le spectre IR ne montre pas de bande Si-H à 2140 cm^{-1} .

2 mmol d'éthylphényl-1-naphtyldeutérosilane (526 mg) diluées dans 8.9 ml

d'éther sont mises en réaction avec 11.1 ml d'une solution 1.8 M de bromure d'isobutylmagnésium en présence de 0.1 mmol de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$. Après 48 h de réaction à la température de 20° et traitements usuels, l'analyse IR indique la présence de 23% de R_3SiH .

(c) *Mode opératoire pour l'étude de l'échange D-H*

Toutes les réactions ont été effectuées dans un ballon à deux tubulures avec réfrigérant, agitation magnétique et sous atmosphère d'azote sec. Les conditions expérimentales pour chaque expérience sont les suivantes : à 2 mmol de deutérosilane et 0.1 mmole de catalyseur (soit 5% silane), on ajoute la quantité de solvant (éther éthylique) nécessaire pour obtenir un volume initial de 20 ml. Ce mélange étant sous atmosphère inerte, on introduit 20 mmol de réactif de Grignard (dosage iodométrique) à l'aide d'une seringue. La réaction est effectuée à la température ambiante (20°).

Résultats du Tableau 1. On effectue un prélèvement de 10 ml après 30 min de temps de contact que l'on hydrolyse dans une solution d'HCl 1 N à 0°. Le reste de la manipulation est hydrolysée dans les mêmes conditions après 3 h de réaction. Après extraction et séchage sur sulfate de sodium, le solvant de ces prélèvements est évaporé sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine basique (éluant ; pentane-benzène, 9/1). On vérifie la pureté du mélange SiD-SiH en chromatographie sur couche mince et en CPV (chromatographie en phase gazeuse). L'analyse IR est effectuée sur une solution de 100 mg dissout dans 1 ml de CCl_4 . Chaque spectre conduit à un rapport $k = h(\text{Si-H})/h(\text{Si-D})$ (h = hauteur du pic en mm). Le pourcentage de composé R_3SiH est alors calculé d'après une courbe d'étalonnage. Cette courbe a été déterminée grâce aux spectres de huit mélanges préparés par pesée d'échantillons authentiques (solution de 100 mg dans 1.5 ml de CCl_4). Ceci a permis de déterminer les coefficients k pour différents pourcentages de R_3SiH . L'étalonnage a été effectué avec l'organosilane cyclique.

%Si-H	5.9	10.6	15.7	19.9	30	50	75	91.5
k	0.21	0.37	0.53	0.68	1.26	2.25	7.36	Pas de $v(\text{Si-D})$

$v(\text{Si-H})$ 2140 cm^{-1} ; $v(\text{Si-D})$ 1548 cm^{-1} .

Résultats du Tableau 2. Après 15 h de temps de contact, le milieu réactionnel est hydrolysé dans une solution d'HCl 1 N à 0°. Après le même traitement que précédemment, le mélange Si-D/Si-H est analysé en IR. Ensuite, la rotation du mélange est mesurée en solution dans le cyclohexane (environ 10 mg/ml). Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les rotations des mélanges $\text{R}_3\text{Si}^*\text{D}-\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$ ainsi que la rotation de $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$, ceci pour les différents réactifs de Grignard.

Réactif de Grignard	Et	n-Pr	i-Pr	n-Bu	i-Bu
Rotation du mélange $\text{R}_3\text{Si}^*\text{D}-\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$	+20.5	+19.1	+17.7	+18.1	+17.0
Rotation de $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$	+21.5	+21.1	+21.6	+19.8	+20.5

(4) Réactions de réduction des organosilanes fonctionnels

(a) Préparation des organosilanes

La synthèse des organosilanes fonctionnels racémiques et optiquement actifs $R_1R_2R_3SiX$ (R_1 = éthyle ou vinyle, R_2 = phényle R_3 = 1-naphtyle et $X = OCH_3$, F, Cl, H) a été précédemment décrite dans notre laboratoire^{21,22}. La configuration absolue des organosilanes optiquement actifs est connue¹⁴.

(b) Méthode générale

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec. À 2 mmol d'organosilane et 0.1 mmol de catalyseur (5% silane), on ajoute la quantité de solvant nécessaire pour obtenir un volume initial de 20 ml. Ce mélange étant sous gaz inerte, on ajoute 20 mmol de réactif de Grignard (dosé par iodométrie) à l'aide d'une seringue. La réaction est agitée magnétiquement à la température ambiante (20°). On effectue des prélèvements de 0.5 ml à intervalles de temps réguliers. Ces prises d'essai 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. On sèche la phase étherée sur sulfate de sodium. L'analyse chromatographique est effectuée en injectant 0.3–0.4 μ l de la solution étherée ainsi obtenue.

Nous avons vérifié par chromatographie sur couche mince (gel de silice G selon Stahl provenant de E. Merck A.G.) éluant pentane–benzène, 9/1, que ces différents réactions de réduction ne conduisent pas à la formation importante de produits lourds (disilanes ou siloxanes) non décelables en CPV (chromatographie en phase vapeur). (Par ailleurs des réactions de réductions effectuées dans un but préparatif nous permettent d'obtenir l'hydrosilane avec un rendement en produit isolé supérieur en général à 80%.)

Pour les différentes études d'avancement réactionnel lorsque la disparition de l'organosilane de départ est totale, le milieu réactionnel est hydrolysé et extrait, le solvant distillé sous pression réduite et le résidu chromatographié sur colonne d'alumine neutre ou basique (éluant : pentane–benzène, 9/1). Le produit de la réaction est alors identifié à l'échantillon authentique à l'aide de son spectre de RMN.

(c) Stéréochimie des réactions de réduction

Réduction de l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +13^\circ$). Après réaction selon la méthode décrite ci-dessus, nous obtenons avec les différents réactifs de Grignard l'hydrogénosilane dont les activités optiques sont décrites dans le tableau suivant.

Réactif de Grignard	Et à reflux	Et	n-Pr	i-Pr	n-Bu	i-Bu
Rotation de R_3SiH ($[\alpha]_D$) (10 mg/ml CCl_4)	+21.4	+24.5	+23.7	+21.4	+24.1	+21.2

Réduction de l'éthylphényl-1-naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$). 284 mg du (–)fluorosilane dilués dans 4.7 ml d'éther éthylique réagissent avec 5.3 ml d'une

solution 1.9 M de bromure de n-butylmagnésium en présence de 32.7 mg de $(PPh_3)_2NiCl_2$. Après 100 h de réaction à 20°, le fluorosilane a totalement disparu ; le traitement habituel permet de récupérer 280 mg d'un mélange contenant 95 % d'hydrogénosilane et 5 % d'éthylphényl-1-naphtylbutylsilane. La rotation de l'hydrogénosilane est $[\alpha]_D = -20^\circ$ (6.7 mg/ml, pentane).

Réduction de l'éthylphényl-1-naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +24^\circ$). On traite 600 mg de (+)-chlorosilane dilués dans 10 ml d'éther éthylique avec 10 ml d'une solution 2 M de bromure de n-butylmagnésium en présence de 65.4 mg de $(PPh_3)_2NiCl_2$. Après 50 h à 20°, on isole après traitement usuel 410 mg de (+)-silane ($[\alpha]_D = +23.6^\circ$).

(5) Réactions avec les vinylsilanes

(a) *Action du bromure d'éthylmagnésium sur le vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane en présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$*

On traite 1.160 g (4 mmol) de vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane²¹ dilué dans 17.8 ml d'éther éthylique par 40 mmol de bromure d'éthylmagnésium (22.2 ml d'une solution 1.8 M) à température ambiante en présence de 130 mg de $(PPh_3)_2NiCl_2$.

On effectue des prises d'essais de 1 ml afin de suivre l'avancement réactionnel (Tableau 7). Après 20 h de temps de contact, on traite 3 prélèvements de 10 ml respectivement par 7 ml de D_2O , CO_2 et 2 ml de triméthylchlorosilane. Dans le cas de la deutérolyse après extraction et évaporation sous pression réduite des solvants, le produit est purifié par chromatoplaque préparative (éluant : pentane-benzène, 9/1). Le spectre RMN montre un massif d'intensité I 4 entre δ 0.7 et 1.5. Le spectre IR montre une bande $\nu(C-D)$ à 2170 cm^{-1} et la disparition d'une bande $\nu(CH_2)$ à 2920 cm^{-1} . La carbonatation est suivie d'une hydrolyse. Il ne nous a pas été possible d'isoler une quantité suffisante d'acide silicié pour effectuer une identification réelle du produit. On récupère essentiellement de l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane. L'action du triméthylchlorosilane est suivie après 10 h de réaction d'une hydrolyse. Les produits identifiés sont l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane et l'éthylphényl-1-naphtylsilane.

(b) *Action du bromure d'éthylmagnésium avec $(PPh_3)_2NiCl_2$ sur le vinyltribenzylsilane*

4 mmol de silane dilués dans 18.4 ml d'éther éthylique sont mises en réaction à température ambiante avec 22 ml d'une solution 1.85 M d'organomagnésien en présence de 130 mg de $(PPh_3)_2NiCl_2$. Dans le meilleur cas, on obtient 83 % de tribenzyléthylsilane en 24 h. Après 48 h, on traite 20 ml du milieu réactionnel dans 11 ml de D_2O . Après extraction et chromatographie sur colonne d'alumine acide, l'huile obtenue cristallise dans le pentane à -30° . On récupère 300 mg de cristaux ; F 46–48°. (Trouvé : C, 83.55 ; H, 8.00 ; Si, 8.50 D, 0.54. $C_{23}H_{25}DSi$ calc. : C, 83.32 ; H, 7.60 ; Si, 8.47 ; D, 0.61%). Le spectre RMN indique un massif d'intensité I 4 entre δ 0.3 et 1.1. En IR, on note la présence d'une bande $\nu(C-D)$ à 2190 cm^{-1} .

(c) *Action du bromure d'éthylmagnésium sur le vinylphényl-1-naphtylsilane optiquement actif en présence de $(PPh_3)_2NiCl_2$*

540 mg de vinylsilane ($[\alpha]_D = -17.8^\circ$) dilué dans 10 ml d'éther réagissent avec

10 ml d'une solution 2 M de magnésien en présence de 65.4 mg de $(PPh_3)_2NiCl_2$. Après 24 h à température ambiante et traitements usuels, le spectre RMN indique la présence de 58 % d'éthylphényl-1-naphtylsilane. La rotation du mélange est de -20.5° soit un $[\alpha]_D$ de -23.2° pour l'éthylsilane obtenu. Les rotations ont été mesurées dans le CCl_4 (10 mg/ml).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Docteur H. Felkin pour d'utiles discussions, ainsi que la "Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique" pour l'aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) R. J. P. Corriu et J. P. Massé, *Chem. Commun.*, (1970) 213; (b) R. J. P. Corriu, J. P. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 73.
- 2 G. E. Coates, M. L. H. Green et K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, Methuen, Londres, 1968.
- 3 R. P. A. Sneeden et H. H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 449.
- 4 G. M. Whitesides, E. R. Stedronsky, C. P. Pasey et J. S. Filippo, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1426.
- 5 J. Chatt, R. S. Colley, A. Gough et D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 190 et réfs. citées.
- 6 H. Felkin et G. Swierczewski, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 266 (1968) 1611.
- 7 R. J. P. Corriu, G. Lanneau et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.
- 8 R. J. P. Corriu et J. P. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 9 L. H. Sommer, G. A. Parker et G. L. Frye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3276.
- 10 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229.
- 11 R. J. P. Corriu et G. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, 2 (1970) 165.
- 12 M. B. Lacout-Loustalet, J. P. Dupin, F. Metras et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 187.
- 13 H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida et N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 86.
- 14 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 15 G. R. Buell, R. Corriu, C. Guerin et L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7424.
- 16 J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1711.
- 17 G. A. Parker, *Ph. D. Thesis*, The Pennsylvania State University, 1963.
- 18 L. F. Cason et H. G. Brooks, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1278.
- 19 R. J. P. Corriu et B. Henner, Travaux non publiés.
- 20 R. Corriu et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1969) 3491.
- 21 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.
- 22 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1972) 1490.