

Preliminary communication

Réactivité des halogénoalcoxysilanes: comportement des bromo-2 alcoxy-silanes vis à vis du magnésium

PIERRE FOSTEIN, BERNARD DELMOND et JEAN-CLAUDE POMMIER

Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33-Talence (France)

(Reçu le 26 juillet 1973)

SUMMARY

2-Bromoalcoxysilanes react with magnesium in diethyl ether to give not only elimination products but also coupling and disproportionation products, often in higher yield. A free radical mechanism is postulated.

Les réactions du magnésium et des métaux alcalins avec des dérivés halogénés porteurs d'un hétéroatome du type $A[-\underset{|}{\text{C}}-]_nX$ (avec $A = \text{OR}, \text{NR}_2, \text{SR}$) ont fait l'objet de nombreuses études¹. Lorsque A est un groupement alcoxyle et que $n = 2$, sauf cas exceptionnels², on assiste à une β élimination accompagnée de faibles quantités de produit de duplication.

Pour notre part, bien que Moody³ ait signalé que le chloro-2 triméthylsilane réagit avec le magnésium pour conduire à un dégagement d'éthylène, nous avons fait porter notre étude sur la réactivité des bromo-2 alcoxysilanes vis à vis du magnésium.

Nous avons effectivement mis en évidence cette réaction d'élimination pour tous les bromoalcoxysilanes envisagés (Tableau 1). Toutefois, elle intervient avec des rendements variables, à côté de réactions secondaires pouvant parfois devenir prépondérantes: on observe en plus de l'élimination, la formation d'un produit de couplage accompagné, quand la structure le permet, de composés résultant d'une dismutation. Seuls le bromo-2 phényl-2 éthoxysilane et le bromo-2 diphenyl-1,2 éthoxysilane se comportent différemment: dans ces deux cas, nous n'avons obtenu respectivement que du styrène et du stilbène (66 et 55%).

Bien que le passage par un radical n'ait pu être directement mis en évidence au cours de nos réactions, la nature des produits obtenus (couplage et dismutation) lors de l'attaque par le magnésium des bromo-2 alcoxysilanes permet de penser que ces produits se forment suivant un mécanisme radicalaire.

Nous constatons, d'autre part, que la réaction d'élimination n'est pas stéréo-

TABLEAU 1

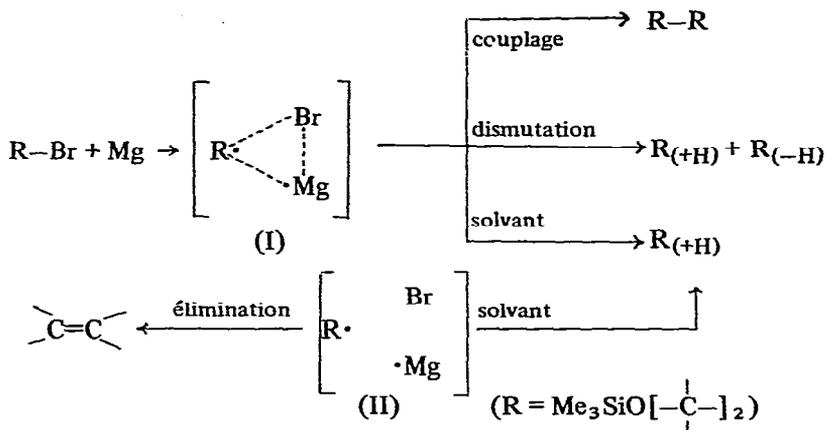
REACTIONS DES BROMO-2 ALCOXYSILANES AVEC LE MAGNESIUM

| Bromo-2 alcoxy-silanes | Produits d'élimination (%) | Produits de duplication (%) | Produits de dimerisation (%) | Rendement global (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1 $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ | éthylène (60) | $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$ (27) | | 87 |
| 2 $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{Br}$ (<i>threo</i>) | (<i>cis/trans</i> : 3/2) butène-2 (25) | $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CHMe})_4\text{OSiMe}_3$ (31) | $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (14) et $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ (14) | 84 |
| 3 $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{Br}$ (<i>érythro</i>) | (<i>cis/trans</i> : 2/3) (24) | $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CHMe})_4\text{OSiMe}_3$ (36) ⁽²³⁾ | $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (14) et $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ (14) | 88 |
| 4 $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Br}$ | styrène (10) | $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{CHOSiMe}_3$ (35) | $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Ph})\text{CH}_3$ (4) | 49 |
| 5 $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{Br}$ | styrène (66) | | | 66 |
| 6 $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{Br}$ | stilbène (55) | | | 55 |
| 7 <i>o</i> - $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_9\text{Br}$ (<i>trans</i>) | cyclohexène- <i>trans</i> (10) | $(\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_9)_2$ (31) | $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_{11}$ (19) et $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_9$ (16) | 76 |
| 8 <i>o</i> - $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_9\text{Br}$ (<i>cis</i>) | cyclohexène- <i>cis</i> (4) | $(\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_9)_2$ (36) | $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_{11}$ (19) et $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_9$ (11) | 70 |

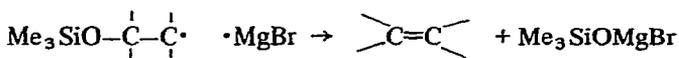
spécifique puisqu'avec les bromo-3 butoxy-2 triméthylsilanes *érythro* et *thréo*, nous avons obtenu un mélange de butène-2 *cis* et *trans*, ce qui exclut un mécanisme concerté.

Une interprétation plus satisfaisante consiste à considérer que deux types de radicaux interviennent comme l'a supposé Walborsky⁴.

La réaction se schématiserait alors ainsi:



Deux espèces réactionnelles seraient présentes: (a) un complexe à 3 chaînons (I) formé par une paire de radicaux sur la surface même du magnésium et responsable de la formation des produits de couplage et de dismutation, et (b) une paire de radicaux relativement libres (II) ayant une durée de vie très courte. Dans ce système, le radical R· est isolé et évolue en expulsant un groupe Me₃SiO avec formation d'une oléfine, sans aucune stéréospécificité, du fait de la libre rotation au sein du radical:



L'évolution de la réaction serait, d'après les auteurs⁴, déterminée principalement par l'énergie de la liaison C-halogène. Ceci permettrait d'expliquer le fait que lorsque le brome des bromo-2 alcoxysilanes est en position benzylique, nous observons uniquement le produit d'élimination (styrène ou stilbène), sans trace de produit de couplage et de dismutation. De ce fait, on doit se rapprocher du mécanisme avec une paire de radicaux de type (II) conduisant uniquement à de l'élimination.

Enfin, l'une ou l'autre forme radicalaire peut également réagir avec le solvant (Et₂O) en lui arrachant un hydrogène pour conduire à un alcoxysilane saturé^{*}.

D'autre part, nous inspirant des résultats récents de Blomberg⁵, nous avons tenté de mettre en évidence l'intervention d'un mécanisme radicalaire en recherchant une polarisation nucléaire induite chimiquement (PANIC) dans nos réactions. Nous y sommes

*Nous avons vérifié que ces produits étaient présents avant hydrolyse, ce qui exclut la présence d'une espèce magnésienne stable dans le milieu et pouvant conduire après hydrolyse, à l'alcoxysilane saturé correspondant.

effectivement parvenu, observant ce phénomène sur un produit de couplage
($\text{Me}_3\text{SiOCH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{OSiMe}_3$) et d'élimination (styrène à partir de
 $\text{Ph}-\underset{\text{OSiMe}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Br}$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1933) 417; (1935) 745; R. Robinson et L. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 195; T.L. Jacobs et R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 310; H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 226 (1948) 773; O. Riobe, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 296 (1953) 2073; J. Ficini, G. Sarrade-Loucheur et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1219.
- 2 J. Ficini et J.C. Depezay, *Tetrahedron Lett.*, 54 (1969) 4795; H.H. Grootveld, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1971) 1999.
- 3 L.S. Moody, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5754.
- 4 H.M. Walborsky et A.E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3288.
- 5 H.W.H.J. Dodewitz, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, 29 (1973) 719.