

ACTION DES TRIALKYLSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES

I. ETUDE DES EVOLUTIONS EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR AU NICKEL EN L'ABSENCE DE SOLVANT

ROLLAND BOURHIS et EMILE FRAINNET

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire associé au CNRS No 35, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 12 juillet 1974)

Summary

Two competing reactions ensue when trialkylsilanes HSiR'_3 are treated with aliphatic aldehydes RCHO in the absence of a solvent and using a nickel catalyst (obtained by the treatment of anhydrous NiCl_2 with a trialkylsilane); one gives an alcoxysilane $\text{RCH}_2\text{OSiR}'_3$, the other an ether oxide $(\text{RCH}_2)_2\text{O}$ and a siloxane $(\text{R}'_3\text{Si})_2\text{O}$. By variation of the reaction conditions, either reaction can be made exclusive. Reaction mechanisms are proposed.

Résumé

Par action sur des aldéhydes aliphatiques, RCHO , de trialkylsilanes, HSiR'_3 , en absence de solvant et en présence du catalyseur au nickel obtenu par traitement de NiCl_2 anhydre par un trialkylsilane, il intervient deux évolutions compétitives, l'une conduisant à l'alcoxysilane $\text{RCH}_2\text{OSiR}'_3$, l'autre à l'éther-oxyde $(\text{RCH}_2)_2\text{O}$ et au siloxane $(\text{R}'_3\text{Si})_2\text{O}$, cette dernière ne constituant pas un prolongement de la première; suivant les conditions, l'une ou l'autre peut être rendue quasi-exclusive. Un mécanisme de ces réactions est proposé.

L'étude de l'action d'hydrogénosilanes sur des dérivés carbonylés a fait l'objet de nombreuses publications [1] relatives souvent, d'ailleurs, à des réactions d'hydrosilylation en présence de catalyseurs variés. Toutefois peu de travaux concernent l'action des hydrogénosilanes sur les aldéhydes aliphatiques dans lesquels le groupe carbonyle n'est pas conjugué avec une liaison multiple ou un noyau aromatique; il a tout d'abord été montré que HSiCl_3 et HSiPh_3 s'additionnent à l'éthanal et au butanal par voie photochimique [2]; il fut ensuite trouvé que par chauffage à 650° l'éthanal et HSiCl_3 conduisent à l'énoxysilane $\text{CH}_2=\text{CHOSiCl}_3$ [3]; il fut enfin signalé qu'en présence de ZnCl_2 les aldéhydes

aliphatiques RCHO donnent avec HSiEt_3 une réaction exothermique conduisant au siloxane $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$ et à l'éther-oxyde $(\text{RCH}_2)_2\text{O}$ [4]; la formation de ces dérivés fut attribuée à la décomposition, en présence de ZnCl_2 , de l'alcoxysilane qui avait pu se former par hydrosilylation de l'aldéhyde car les auteurs observèrent que par léger chauffage, en présence de ZnCl_2 , des alcoxysilanes qui auraient pu se former, il intervenait une dégradation en éther-oxyde et siloxane [5].

En ce qui nous concerne, nous avons constaté qu'en présence de divers catalyseurs au nickel on pouvait orienter la réaction suivant différentes évolutions conduisant, dans le cas des aldéhydes aliphatiques, soit à un énoxysilane soit à un alcoxysilane soit à un mélange d'éther-oxyde et de siloxane. Nous envisageons, ici, seulement ces deux derniers cas; nous verrons qu'en présence du catalyseur au nickel employé on peut orienter, à volonté, la réaction soit vers la formation de l'alcoxysilane soit vers celle du mélange éther-oxyde/siloxane et nous montrerons que ces deux orientations de la réaction proviennent, dans notre cas des évolutions concurrentes, la formation du mélange éther-oxyde/siloxane ne pouvant pas être attribuée à une dégradation de l'alcoxysilane; nous terminerons en proposant une interprétation de ces résultats.

Données expérimentales

Le catalyseur au nickel employé ici est symbolisé Ni/SiH; il est obtenu par action sur du chlorure de nickel anhydre de triéthylsilane, HSiEt_3 , au reflux.

Premiers résultats

Dans une première série d'essais nous avons fait réagir différents aldéhydes sur le mélange HSiEt_3 -catalyseur Ni/SiH en opérant à la température de reflux du triéthylsilane (bain d'huile à $125-130^\circ$). Dans le cas de l'éthanal, nous avons opéré en distillant lentement celui-ci dans le mélange réactionnel porté au reflux du triéthylsilane.

Les résultats concernant ces différentes réactions sont consignés dans le Tableau 1; les rendements en alcoxysilanes et en éthers-oxydes obtenus, ont

TABLEAU 1

POURCENTAGES RELATIFS EN ALCOXYSILANE ET EN ETHER-OXYDE ^a

0.1 mole aldéhyde + 0.1 mole triéthylsilane + Cat. Ni/SiH préparé à partir de 1 g de NiCl_2

Aldéhyde	$\text{RCH}_2\text{OSiEt}_3$ (%)	$\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ (%)
Ethanal	54 ^b	31 ^b
Propanal	72	28
Butanal	67	33
Isobutanal	68	32
Pentanal	88	12
Heptanal	73	27
Octanal	64	36
Phényl-propanal	70	30

^a Déterminés par C.F.V.; colonnes carbowax 20 M à 20% sur chromosorb P. ^b Pourcentage de produits obtenus par distillation (Rdt.).

été déterminés par chromatographie en phase vapeur (CPV) hormis le cas de l'éthanal où les rendements sont ceux en produits recueillis par fractionnement; la quantité d'hexaéthylsiloxane formée, non mentionnée dans le tableau, correspond bien, généralement, à celle d'éther-oxyde obtenu.

Etude de l'influence de différentes conditions expérimentales

Au cours de divers essais nous avons constaté que les rendements en produit d'addition d'une part et en éther-oxyde et siloxane d'autre part dépendaient beaucoup des conditions expérimentales. Ainsi, par exemple, lors de la réaction effectuée avec l'isobutanol, nous avons obtenu, par addition lente de celui-ci (0.1 mole en 30 min), des rendements en alcoxysilane et en éther-oxyde respectivement de 68 et 32%; une addition très rapide de l'isobutanol (0.1 mole en 2 min) inverse les rendements: respectivement 36 et 64%. Des résultats analogues ont été observés avec divers aldéhydes.

Nous avons donc étudié l'influence de différents facteurs sur le déroulement de la réaction: température, sens de l'addition et quantités relatives des réactifs. Nous avons utilisé, pour faire ces études comparatives, un même aldéhyde, l'isobutanol.

Influence de la température. Ces essais ont été réalisés afin de voir si une augmentation de température entraînait une formation importante d'éther-oxyde, en favorisant la décomposition sur le catalyseur Ni/SiH, de l'alcoxysilane formé. phénomène qui aurait été analogue à celui déjà constaté par Lapkin en présence de chlorure de zinc [4, 5].

Suivant les opérations, la température du bain d'huile est maintenue soit à 70° (température au dessous de laquelle la réaction est nettement plus lente), soit à 140° (bon reflux du triéthylsilane), soit même à 180° (triéthylsilane nettement en surchauffe).

Quand on ajoute lentement l'aldéhyde au mélange HSiEt₃—catalyseur Ni/SiH on observe (Tableau 2, colonne A) que les rendements en dérivé d'addition et en éther-oxyde ne sont guère modifiés par élévation de température, et même, bien que la variation soit ici peu significative, nous observons plutôt une légère diminution du pourcentage en éther-oxyde lorsque la température du bain passe de 70° à 140°. Cette diminution a été plus nette lorsque, au lieu de faire tomber lentement l'aldéhyde sur le silane, nous avons porté l'ensemble (0.1 mole d'aldéhyde/

TABLEAU 2

ACTION DE L'ISOBUTANAL SUR LE TRIÉTHYLSILANE (CATALYSEUR Ni/SiH) A DIVERSES TEMPERATURES

A: addition lente de 0.1 mole d'isobutanol à 0.1 mole de HSiEt₃ + Cat. Ni/SiH. B mélange initial 0.1 mole isobutanol + 0.1 mole HSiEt₃ + Cat. Ni/SiH

Température du bain d'huile (°C)	Rdts relatifs ^a de i-BuOSiEt ₃ /i-Bu ₂ O	
	A	B
70	63/37	32/68
100	—	41/59
140	68/32	56/44
180	68/32	—

^a Calculés par RMN sur le mélange brut en fin de réaction.

TABLEAU 3

INFLUENCE DU MODE DE REACTION

$T = 70^\circ$. 0.1 mole isobutanal + 0.1 mole HSiEt_3 + Cat. Ni/SiH préparé à partir de 1 g de NiCl_2

	Rdts relatifs ^a de $i\text{-BuOSiEt}_3/i\text{-Bu}_2\text{O}$
Aldéhyde ajouté au silane	65/35
Réactifs mélangés dès le départ	32/68
Silane ajouté à l'aldéhyde	12/88

^a Déterminés par RMN sur le mélange brut en fin de réaction.

0.1 mole de silane/Cat. Ni/SiH à des températures différentes (Tableau 2, colonne B). Ces résultats ne correspondent pas à l'hypothèse qui consisterait à expliquer la formation de l'éther-oxyde par une décomposition thermique, sur le catalyseur, du composé d'addition déjà formé.

Influence du sens de l'addition. En opérant de façon à avoir des conditions comparables (voir le Tableau 3), nous avons effectué la réaction de trois façons différentes: (a) addition lente de l'aldéhyde au mélange HSiEt_3 -Cat. Ni/SiH ; (b) mélange des réactifs porté, en quelques minutes, à la température désirée; (c) addition lente du silane au mélange aldéhyde-Cat. Ni/SiH . Nous avons indiqué dans le Tableau 3 les résultats obtenus.

Le sens de l'addition joue donc un rôle très important; le fait d'avoir un milieu riche en hydrogénosilane au niveau du catalyseur amène la formation préférentielle de l'alcoxysilane, alors que l'inverse nous donne principalement l'éther-oxyde.

Influence des quantités de réactifs mises en jeu. En tenant compte de ce qui précède, nous avons réalisé deux séries d'expériences afin d'accroître soit le rendement en alcoxysilane, soit celui en éther-oxyde. Nous avons d'abord opéré à 70° , le silane étant ajouté progressivement au mélange aldéhyde-catalyseur (conditions favorables à l'obtention d'éther-oxyde) avec, suivant les essais, des quantités relatives croissantes d'aldéhyde (Tableau 4).

Le dernier résultat montre que l'on peut obtenir par cette méthode de l'éther-oxyde de façon quasi-exclusive; notons que cela n'a été possible qu'en choisissant les conditions au mieux (température, sens de l'addition, quantités de réactifs).

Une autre série d'expérience a été réalisée (bain d'huile porté à 180° , de

TABLEAU 4

INFLUENCE DE QUANTITES MOLAIRES RELATIVES DES REACTIFS UTILISES

$T = 70^\circ$; 0.1 mole HSiEt_3 ; ajouté lentement; Cat. Ni/SiH préparé à partir de 1 g de NiCl_2

$\text{HSiEt}_3/i\text{-PrCHO}$	$i\text{-BuOSiEt}_3$ ^a (%)	$i\text{-Bu}_2\text{O}$ ^a (%)
1/1	12	88
1/2	6.5	93.5
1/5	traces	>99

^a Rendements relatifs, déterminés par RMN sur le mélange brut après distillation.

TABLEAU 5

INFLUENCE DES QUANTITES MOLAIRES RELATIVES DE REACTIFS UTILISES

T = 180°; 0.1 mole i-PrCHO ajouté lentement; Cat. Ni/SiH préparé à partir de 1 g de NiCl₂

HSiEt ₃ /i-PrCHO	i-BuOSiEt ₃ ^a (%)	i-Bu ₂ O ^a (%)
1/1	68	32
4/1	97.5	2.5
10/1	>99	traces

^a Rendements relatifs, déterminés par RMN sur le mélange brut après distillation.

façon à assurer une nette surchauffe) avec un sens d'addition inversé, l'aldéhyde étant ajouté très lentement au mélange HSiEt₃-Cat. Afin d'accentuer le phénomène observé, nous avons fait croître le rapport des quantités de silane sur celles d'aldéhyde mises en jeu (Tableau 5). Nous sommes ainsi arrivés à infléchir la réaction, de façon pratiquement totale, dans le sens de la formation d'isobutoxytriéthylsilane.

Nous voyons donc que, selon les conditions expérimentales la réaction peut conduire de façon quasi-exclusive soit à la formation simultanée d'hexaéthylsiloxane et d'oxyde d'isobutyle, soit à celle d'isobutoxytriéthylsilane.

Résultats relatifs à divers aldéhydes

La mise au point précédente des conditions expérimentales optimales nous a permis de réaliser la synthèse d'une série d'alcoxy-silanes, en opérant à température suffisamment forte, avec un excès de silane (Tableau 6).

TABLEAU 6

ACTION DE SILANES SUR DIVERS ALDEHYDES ALIPHATIQUES

Réactions réalisées avec un excès de silane en présence de Ni/SiH

Aldéhyde (0.1 mole)	Silane (mole)	Température du bain (°C)	Rendement en alcoxy-silane isolé (%)
Butanal	HSiEt ₂ Me (0.8)	140	69
Ethanal	HSiEt ₃ (0.5)	140	73
Propanal	HSiEt ₃ (0.7)	180	83
Butanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	80
Isobutanal	HSiEt ₃ (1.0)	180	84
Pentanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	76
Hexanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	78
Heptanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	73
Octanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	72
Diméthyl-2,2-propanal	HSiEt ₃ (0.5)	180	84
Phényléthanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	78
Phényl-3 propanal	HSiEt ₃ (0.8)	180	81
Ethanal	HSiPr ₃ (0.25)	190	65
Propanal	HSiPr ₃ (0.3)	200	86
Butanal	HSiPr ₃ (0.4)	200	83
Isobutanal	HSiPr ₃ (0.4)	200	80
Propanal	HSiBu ₃ (0.25)	240	78
Butanal	HSiBu ₃ (0.25)	240	82
Isobutanal	HSiBu ₃ (0.25)	240	84
Pentanal	HSiBu ₃ (0.25)	240	82

TABLEAU 7

ACTION DE HSiEt_3 SUR DES ALDEHYDES ALIPHATIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEUR Ni/SiH A TEMPERATURE AMBIANTE

0.5 mole aldéhyde + 0.1 mole triéthylsilane + Cat. Ni/SiH préparé à partir de 1 g de NiCl_2

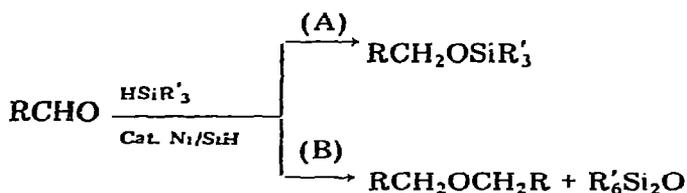
Aldéhyde	Durée de réaction (h)	Pourcentages relatifs (C.P.V.) ^a				Rdt en éther-oxyde (%)
		$\text{RCH}_2\text{OSiEt}_3$	$(\text{RCH}_2)_2\text{O}$	$\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$	Dérivé de crotonisation	
Propanal	40	1	48	50	1	96
Butanal	55	—	48	49	3	96
Pentanal	65	2	48	49	1	96
Hexanal	50	—	49	50	1	98
Heptanal	45	2	47	49	2	94

^a C.P.V. avec silicose SE 30 (20%) sur célite.

Par contre, lorsque nous avons voulu orienter la réaction vers la formation d'éther-oxyde, nous avons éprouvé certaines difficultés. Avec les aldéhydes aliphatiques linéaires du type RCH_2CHO , des réactions de crotonisation s'effectuent sur le catalyseur au nickel Ni/SiH avec une vitesse suffisamment grande pour concurrencer un peu la formation de l'éther-oxyde et du siloxane, même à la température de 70° . Nous avons ainsi été amenés à travailler à la température ambiante; la durée de la réaction passe alors de quelques heures à deux ou trois jours, mais nous avons pu, ainsi, éliminer à peu près totalement les réactions secondaires, à condition de distiller dès que le silane a totalement réagi. La réaction ainsi menée conduit à la formation quasi-quantitative de l'éther-oxyde et de la quantité correspondante d'hexaalkyldisiloxane (Tableau 7).

Discussion

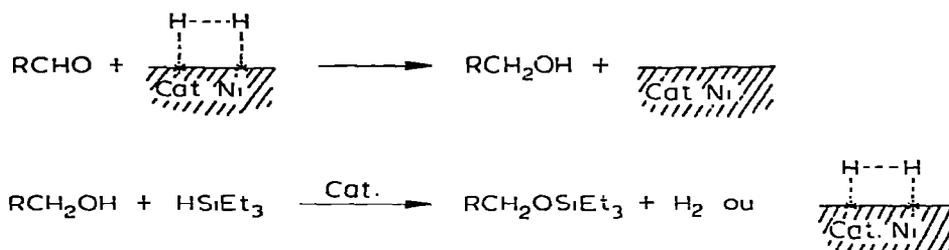
Nous avons vu que, suivant les conditions expérimentales, il est possible de modifier l'orientation de l'action d'un hydrogénosilane sur un aldéhyde aliphatique, en présence de catalyseur Ni/SiH : cette réaction peut conduire soit à la formation du dérivé alcoxysilicié (évolution A), soit à celle de l'éther-oxyde et de disiloxane (évolution B).



En tenant compte des observations mentionnées précédemment, nous allons essayer d'interpréter les deux types d'évolutions observés. Plusieurs possibilités réactionnelles peuvent, a priori, être envisagées et nous avons dû réaliser un certain nombre de réactions de vérification pour confirmer ou infirmer diverses de ces possibilités.

(a) On peut tout d'abord se demander si l'alcoxysilane ne provient pas de

la réduction de l'aldéhyde en alcool par l'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur au nickel, suivie d'une silylation de cet alcool par l'hydrogénosilane présent dans le milieu:

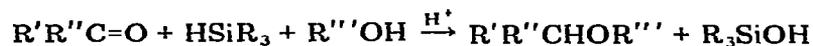


Au cours des réactions, nous n'avons jamais observé de dégagement gazeux, il faudrait donc, si ce mécanisme intervenait, que l'hydrogène formé soit aussitôt fixé sur le catalyseur et à nouveau utilisé; remarquons toutefois que nous n'avons pas trouvé trace d'hydrogénation par simple chauffage du butanal, à son reflux, en présence du catalyseur Ni/SiH. Notons, de plus, que bien qu'il se soit révélé possible d'hydrogéner (en atmosphère d'hydrogène, à pression ordinaire et à 70°) de l'isobutanol en isobutanol en présence d'un catalyseur Ni/SiH exempt de ClSiEt₃, il n'a pas été obtenu d'isobutanol avec le catalyseur Ni/SiH habituellement utilisé au cours de nos réactions et qui contient de faibles quantités de triéthylchlorosilane formées au cours de sa préparation.

Quant à la formation de l'éther-oxyde, elle ne peut pas être attribuée à une réaction secondaire au cours de l'action de l'alcool sur le triéthylsilane, car rien de tel n'est observé lorsqu'on fait réagir dans des conditions opératoires semblables, le triéthylsilane sur un alcool en présence de catalyseur au nickel Ni/SiH, l'alcooxysilane se formant avec de bons rendements sans qu'il apparaisse d'éther-oxyde.

En résumé, il semble que si ces réactions d'obtention de l'alcooxysilane interviennent elles ne devraient être que secondaires.

(b) Les catalyseurs Ni/SiH utilisés contenant un peu de triéthylchlorosilane, il pouvait ne pas être impossible, en présence des traces d'humidité contenues dans les aldéhydes employés, qu'il y ait éventuellement des réactions de catalyse acide. En effet, Doyle et al. [6] ont montré qu'en milieu alcoolique acide, les hydrogénosilanes réduisent les composés carbonylés en éthers-oxydes.



Si donc on remplaçait l'alcool par un alcooxysilane, une réaction analogue pourrait dans notre cas conduire à un éther-oxyde:



Nous pouvons cependant remarquer que nos conditions opératoires sont très éloignées de celles de Doyle et al. qui opèrent avec une quantité massive d'acide (H₂SO₄ ou CF₃COOH), alors que dans nos réactions seules de très faibles quantités de HCl peuvent éventuellement intervenir.

Une série d'expériences témoins a été réalisée qui finalement ne permettent pas de retenir cette hypothèse.

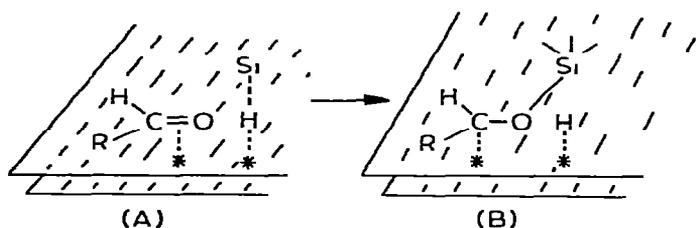
Comme au cours des réactions entre RCHO et HSiEt_3 sur catalyseur au nickel, le mélange réactionnel contient RCHO, HSiEt_3 et $\text{RCH}_2\text{OSiEt}_3$, nous avons essayé de faire réagir des quantités équimolaires des trois composés sur catalyseur Ni/SiH exempt de triéthylchlorosilane, mais nous n'avons constaté aucune évolution, même après plusieurs heures de contact à 70° ; l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré n'apporte pas non plus, dans les mêmes conditions au bout de plusieurs heures, de modification du mélange réactionnel; toutefois l'addition ensuite de triéthylchlorosilane permet, par contre, le démarrage de la réaction conduisant aux évolutions habituellement observées, le rôle du triéthylchlorosilane pouvant être d'éliminer l'eau présente, ce qui permet de régénérer le catalyseur par réduction par HSiEt_3 du NiCl_2 formé par action de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ sur le nickel catalytique.

Nous avons, aussi, vérifié que sans catalyseur Ni/SiH, les mêmes aldéhydes et silanes ne réagissaient pas à 70° en présence de faibles quantités d'acide chlorhydrique concentré. Nous ne retiendrons donc pas l'hypothèse de formation de l'éther-oxyde par catalyse acide.

Il apparaît que nos réactions sont attribuables à une catalyse hétérogène sur catalyseur au nickel Ni/SiH. Nous interpréterons dans ce sens successivement la formation de l'alcoxysilane puis celle de l'éther-oxyde.

Evolution conduisant à la formation d'alcoxysilane. La réaction d'addition du silane sur le groupement carbonyle est celle qui est observée surtout lorsque nous n'avons, constamment, dans le milieu réactionnel que très peu d'aldéhyde.

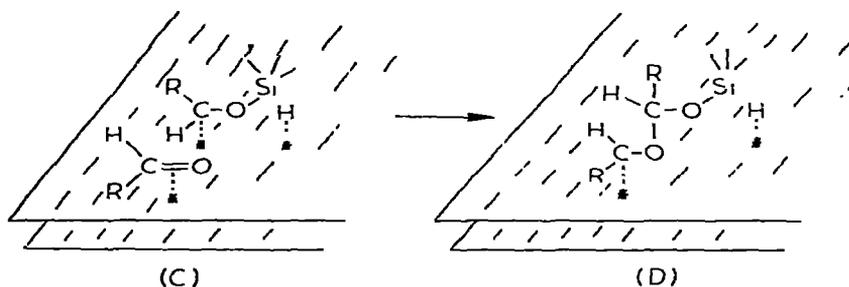
Les catalyseurs au nickel sont, normalement, par leurs centres actifs, des adsorbants d'hydrogène; ils sont, d'autre part, susceptibles de se complexer aux liaisons multiples, en particulier au groupe $\text{C}=\text{O}$ [7]. Dans le cas présent, il y a, à la surface du catalyseur, beaucoup de silane et peu d'aldéhyde. Quand une molécule d'aldéhyde vient se fixer sur le catalyseur par le groupe $\text{C}=\text{O}$, elle est entourée par des molécules de silane (et par H chimisorbé); on peut penser que la réaction fait intervenir alors l'attaque de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, plaqué sur le catalyseur, par le groupement trialkylsilyle d'une molécule de silane liée au catalyseur et située à proximité de la molécule d'aldéhyde. On passerait ainsi, en principe, d'un état de type (A) à un état de type (B).



Le radical lié au catalyseur, $\text{R}(\text{R}'_3\text{SiO})\text{HC}-(\text{Cat.})$, qui serait ainsi formé, pourrait ensuite capter aisément un atome d'hydrogène, étant donné, vraisemblablement, la présence au voisinage de nombreux centres actifs occupés par de l'hydrogène, ce qui conduirait donc ainsi à l'alcoxysilane.

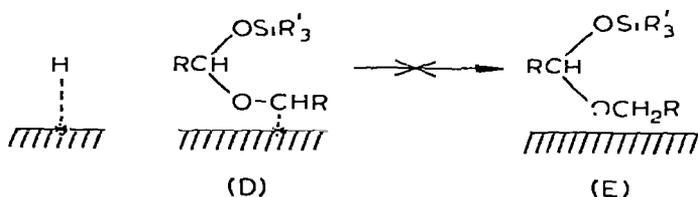
Evolution conduisant à la formation d'éther-oxyde et de disiloxane. Cette évolution est obtenue lorsque nous opérons de façon que la surface du catalyseur soit saturée en dérivé carbonylé.

On peut alors penser que, si une molécule d'hydrogénosilane vient au voisinage du groupe carbonyle, à la surface du catalyseur, créant ainsi une situation de type (A) précédente, un tel système évoluera vers le type (B). Toutefois le système $R(R'_3SiO)HC-(Cat.)$, ainsi formé, trouve cette fois un environnement très différent de celui qu'il avait ci-dessus. Ici ce système est entouré de molécules d'aldéhyde adsorbées par le catalyseur, ce qui laisse attendre qu'il puisse réagir préférentiellement sur une de ces molécules chimisorbées, pour conduire à un nouveau système du type (D).

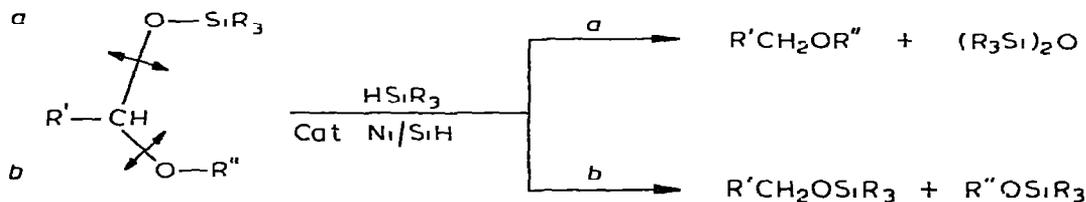


Notons [8] que des radicaux du type $R\dot{C}HOM$ (lorsque $M = \text{césium}$), peuvent réagir facilement sur une nouvelle molécule d'aldéhyde pour conduire à un nouveau radical $RCH(OM)O\dot{C}HR$.

Une possibilité d'évolution du "radical" (D), à laquelle on pourrait s'attendre serait la fixation d'un atome d'hydrogène chimisorbé, ce qui conduirait à un acétal mixte silicié (E) non observé.



Par ailleurs, le passage par ce dérivé (E) ne justifie pas correctement nos résultats expérimentaux; Frainnet et Paul [9] ont montré, en effet, que les acétals mixtes siliciés du type (E) pouvaient réagir sur les trialkylsilanes, et que deux types de scission, selon *a* et *b*, étaient possibles, conduisant soit à une molécule d'éther-oxyde et à une molécule d'hexaalkyldisiloxane, soit à deux molécules d'alcoxy-silanes.



Ils ont établi que, lors de l'action de HSiEt_3 sur $\text{MeCH}(\text{OEt})\text{OSiEt}_3$, qui se révèle beaucoup plus lente que nos réactions, c'est la scission *b* qui s'effectue.

Ce "radical" pourrait ensuite soit régénérer l'alcoxy silane de départ, soit attaquer le groupe carbonyle de l'aldéhyde, surtout si celui-ci est en excès, pour conduire à un système du type (D) qui engendre ensuite l'éther-oxyde.

Partie expérimentale

Les aldéhydes aliphatiques que nous avons utilisés proviennent du commerce. Les termes les plus lourds (Eb. $> 100^\circ$) ont été obtenus anhydres par distillation azéotropique des traces d'eau, en présence de benzène, suivie d'une rectification soignée de façon à éliminer les petites quantités d'acide qui pouvaient y être contenues. Les termes les plus légers ont subi plusieurs distillations successives; lors de chacune de celles-ci, les têtes, constituées par le mélange azéotropique aldéhyde/eau, ont été écartées, et seule la fraction passant à point fixe a été gardée. La dernière distillation a été effectuée sur tamis moléculaires.

Le catalyseur au nickel Ni/SiH est préparé, en général dans le ballon où aura lieu la réaction, par traitement, en atmosphère inerte, de 1 g de NiCl₂ anhydre pour 5 g de HSiEt₃ porté à reflux (bain d'huile à 120–130°) durant environ 2 h; Et₃SiCl formé a été éliminé en grande partie par lavages successifs (au cyclohexane par exemple) et décantations (centrifugation) seulement lorsque ce triéthylchlorosilane pouvait être gênant par la suite pour le fractionnement, par distillation, des produits finaux.

Modes opératoires

A chaud. Les réactions ont été effectuées en atmosphère inerte (argon) dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome réunis à une colonne à CaCl₂. Nous avons opéré suivant deux modes différents: (a) les réactifs sont mélangés ensemble sur le catalyseur Ni/SiH et le ballon est plongé dans un bain d'huile porté à la température voulue jusqu'à ce que la réaction soit terminée; (b) un des réactifs et le catalyseur étant portés à la température choisie, le composé antagoniste est alors ajouté, très lentement, au goutte à goutte, en une demi-heure environ pour les quantités utilisées; le chauffage de l'ensemble est ensuite poursuivi jusqu'à la fin de la réaction. Dans les deux cas, la progression de la réaction est suivie par spectrométrie infrarouge.

La température du bain d'huile dans lequel est plongé le ballon réactionnel, les quantités de réactifs utilisés, ainsi que les rendements obtenus ont été mentionnés dans les Tableaux 1-7.

A température ambiante. Ces réactions ont été réalisées dans un erlenmeyer hermétiquement fermé, en ajoutant au catalyseur Ni/SiH 0.1 mole de triéthylsilane et 0.5 mole d'aldéhyde puis en agitant l'ensemble, sous atmosphère d'argon, au moyen d'un barreau magnétique enrobé de téflon. Des prélèvements sont effectués, périodiquement, afin de suivre la progression de la réaction par spectrométrie infrarouge. Après disparition totale de la bande correspondant à la vibration de valence $\nu(\text{SiH})$ du triéthylsilane, nous avons distillé l'excès d'aldéhyde restant dans le mélange réactionnel; puis, nous avons distillé, en une seule fraction l'ensemble des produits réactionnels afin d'en éliminer le nickel colloïdal.

Un spectre infrarouge de cette fraction montre qu'elle est constituée essentiellement par un mélange d'éther-oxyde et d'hexaéthylidisiloxane. Mais l'apparition dans le spectre de deux faibles bandes vers 1690 et 1640 cm⁻¹ montre bien

l'existence de traces de produit correspondant à une crotonisation de l'aldéhyde. Par RMN nous n'avons pu mettre en évidence, dans le mélange, l'existence d'une quantité même faible du produit d'addition de HSiEt_3 sur l'aldéhyde de départ; mais par chromatographie sur colonnes Silicones SE 30 à 20% -support Célite, nous avons montré qu'il se formait de très légères quantités de ce produit.

Nous indiquons dans le Tableau 7 la durée de la réaction, ainsi que les proportions des différents dérivés formés, déterminées directement par C.P.V. du mélange. Les éthers-oxydes formés ont pu être séparés aisément, par distillation.

Caractéristiques physicochimiques des alcoxysilanes et des éthers-oxydes obtenus lors de ces réactions

Nous donnons, dans le Tableau 8, diverses caractéristiques physicochimiques des différents éthers-oxydes recueillis par distillation. Diverses données physicochimiques des différents alcoxysilanes obtenus, sont indiquées dans le Tableau 9. Les analyses élémentaires, non mentionnées ici, se sont révélées conformes.

Dans les spectres infrarouges, à côté des vibrations correspondant aux groupes SiEt_3 , SiPr_3 , SiBu_3 et SiEt_2Me , on observe, en particulier, dans la région de $1050\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$, une bande ou parfois deux bandes intenses dues à la présence de la vibration de valence $\nu(\text{C—O})$. Nous donnons, dans le Tableau 9, les valeurs de $\nu(\text{C—O})$ mesurées pour les différents composés alcoxysiliciés mis en solution dans CCl_4 . Dans tous les cas, les spectres enregistrés, en utilisant HCCl_3 comme solvant, permettent de confirmer cette interprétation par suite d'un abaissement des fréquences de 4 à 7 cm^{-1} environ. Ces données sont en accord avec celles déjà trouvées, au laboratoire, pour les alcoxytriméthylsilanes [11].

Avec les éthoxy- et propoxy-silanes, nous observons, dans la région $1080\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$, non pas une seule absorption, mais deux fortes bandes qui, par effet de solvant ($\text{CCl}_4\text{—CHCl}_3$), subissent à la fois un abaissement de fréquences (d'environ 5 cm^{-1} en moyenne) et une modification de leurs intensités relatives. Ce dédoublement a déjà été signalé, dans le cas d'éthoxysilanes, d'abord par Smith [12], puis par d'autres auteurs [13-15]; ces derniers ont été conduits à envisager une résonance de Fermi entre la vibration $\nu(\text{C—O})$ et une vibration provenant du groupe alkyle.

TABLEAU 8

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDÉHYDES ALIPHATIQUES CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ETHERS-OXYDES FORMES

0.5 mole aldéhyde + 0.1 mole HSiEt_3 + Cat. Ni/SiH (1 g NiCl_2), température ambiante (sauf pour l'isobutanal: 70°)

Aldéhyde	Ether-oxyde isolé Rdt. (%)	Eb. ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	n_D^{20}	IR $\nu(\text{CH}_2\text{O})$ (cm^{-1})	RMN $\delta(\text{CH}_2\text{O})$ (ppm)
Propanal	77	90-91/760 (91/760) ^a	1.3837 (1.3811) ^a	1120	3.30 (J 6 Hz)
Butanal	83	45-46/28 (142/760) ^a	1.3986 (1.3990) ^a	1122	3.33 (J 6 Hz)
Isobutanal	78	125/760 (123/760) ^a	1.3935 (1.3931) ^a	1117	3.10 (J 6.5 Hz)
Pentanal	82	88-89/25 (190/760) ^a	1.4115 (1.4120) ^a	1119	3.32 (J 6 Hz)

^a Ref. 10.

TABLEAU 9

ACTION DE SILANES SUR DES ALDEHYDES ALIPHATIQUES. CARACTERISTIQUES DES ALCOXYSILANES OBTENUS

Alcoxysilane	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	IR ^a $\nu(C-O)$ (cm^{-1})	RMN ^b $\delta(SiOCH_2)$ (ppm)
EtOSiEt ₃	153-155/760	1.4142	0.813	1108, 1081	
EtOSiPr ₃	96-98/25	1.4248	0.818	1107, 1081	3.63
PrOSiEt ₃	76-77/25	1.4181	0.817	1109, 1087	3.59
PrOSiPr ₃	113-114/30	1.4267	0.819	1108, 1087	3.52
PrOSiBu ₃	83-84/1	1.4358	0.826	1109, 1086	3.52
BuOSiEt ₃	93-95/25	1.4215	0.818	1096	3.63
BuOSiPr ₃	124-125/28	1.4304	0.822	1096	3.57
BuOSiBu ₃	96-97/1	1.4390	0.830	1096	3.57
BuOSiEt ₂ Me	68-69/27	1.4132	0.804	1096	3.56
t-BuOSiEt ₃	81-83/25	1.4183	0.813	1093	3.37
i-BuOSiPr ₃	122-123/25	1.4281	0.816	1092	3.33
i-BuOSiBu ₃	89-90/1	1.4354	0.821	1093	3.32
PentOSiEt ₃	110-111/26	1.4261	0.820	1097	3.58
PentOSiBu ₃	112-114/1	1.4422	0.837		
HexOSiEt ₃	129-130/25	1.4280	0.824	1097	3.60
HeptOSiEt ₃	146-147/25	1.4307	0.826	1098	3.62
OctOSiEt ₃	106-107/1	1.4336	0.827	1098	3.59
Me ₃ CCH ₂ OSiEt ₃	93-94/27	1.4198	0.813	1098	3.27
PhCH ₂ CH ₂ OSiEt ₃	114-115/1.5	1.4864	0.917	1097	3.75
Ph(CH ₂) ₃ OSiEt ₃	169/25	1.4836	0.912	1099	3.59

^a Spectrographe Perkin-Elmer 225; solvant CCl₄. ^b Solution à 30% dans CCl₄.

Par spectrométrie RMN, nous pouvons repérer facilement, dans la région de 3.2 à 3.7 ppm, les protons liés à l'atome de carbone porteur du groupement trialkylsiloxylé; les positions de ceux-ci, pour les différents composés, sont données dans le Tableau 9 (solvant CCl₄, référence interne TMS).

Dérivés de référence

Les alcoxysilanes de référence ont été synthétisés par la méthode de Dolgov et al. [16] en faisant réagir 0.1 mole de l'alcool considéré avec 0.1 mole d'hydrogénosilane, au reflux de ce dernier, en présence de 0.2 à 0.5 gramme de potassium. Les caractéristiques des alcoxysilanes préparés ainsi sont pratiquement identiques à celles que nous avons indiquées dans le Tableau 9. Les éthers-oxydes qui ont servi de référence étaient des produits commerciaux.

Mise en évidence de l'intervention de l'alcoxysilane dans la réaction

Réaction de *i*-PrCHO sur HSiEt₃ en présence de *i*-BuOSiEt₃. Au cours d'essais comparatifs, nous avons réalisé, en présence du catalyseur Ni/SiH habituel, deux séries de réactions, l'une à 25°, l'autre à 70°, à partir des deux types de mélanges; M₁ = 0.05 mole *i*-PrCHO + 0.05 mole HSiEt₃; M₂ = 0.05 mole *i*-PrCHO + 0.05 mole HSiEt₃ + 0.05 mole *i*-BuOSiEt₃. La composition du mélange final a été déterminée, dans chaque cas, par C.P.V. sur le produit de la réaction dont la durée a été choisie pour qu'il ne reste plus d'aldéhyde ou de triéthylsilane; on trouve ainsi: (a) à partir de M₁ (25°/15 h): *i*-Bu₂O, 0.023; *i*-BuOSiEt₃, 0.013; Et₆Si₂O, 0.014 mole. (b) à partir de M₂ (25°/15 h): *i*-Bu₂O, 0.041; *i*-BuOSiEt₃, 0.030; Et₆Si₂O, 0.037

mole. Malgré une certaine imprécision des dosages, on voit nettement que, dans la réaction réalisée à partir de M_2 , de l'alcoxysilane $i\text{-BuOSiEt}_3$ a été consommé en faveur de la formation de $i\text{-Bu}_2\text{O}$ et de $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$.

Quand on opère à 70° , durant $2\frac{1}{2}$ h, à partir de M_1 et à partir de M_2 , on constate, également, que $i\text{-BuOSiEt}_3$ est consommé dans la réaction faite avec M_2 mais dans une proportion un peu moindre qu'à 25° : (a) à partir de M_1 ($70^\circ/2\frac{1}{2}$ h): $i\text{-Bu}_2\text{O}$, 0.016; $i\text{-BuOSiEt}_3$, 0.018; $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$, 0.014 mole. (b) à partir de M_2 ($70^\circ/2\frac{1}{2}$ h): $i\text{-Bu}_2\text{O}$, 0.037; $i\text{-BuOSiEt}_3$, 0.038; $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$, 0.027 mole.

Parallèlement, il y a davantage d'addition qu'à 25° de HSiEt_3 sur $i\text{-PrCHO}$ conduisant à $i\text{-BuOSiEt}_3$.

Réaction de $i\text{-PrCHO}$ sur HSiEt_3 en présence de EtOSiEt_3 . La participation de l'alcoxysilane à la réaction a été confirmée en réalisant la réaction de $i\text{-PrCHO}$ sur HSiEt_3 en présence de EtOSiEt_3 qui est un alcoxysilane différent de celui qu'engendre l'addition de HSiEt_3 sur $i\text{-PrCHO}$. Mélange de départ: 0.05 mole $i\text{-PrCHO}$, 0.05 mole HSiEt_3 , 0.05 mole EtOSiEt_3 . Chauffage à 70° durant $2\frac{1}{2}$ h. La C.P.V. du mélange final brut donne (en mole): $i\text{-Bu}_2\text{O}$, 0.0055; $i\text{-BuOSiEt}_3$, 0.0054; $i\text{-BuOEt}$, 0.030; EtOSiEt_3 , 0.020; $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$, 0.036. La réaction a donc, surtout cette fois donné lieu à la formation de l'éther-oxyde mixte $i\text{-BuOEt}$ (Rdt. environ 60%) et du disiloxane $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$. Par distillation, l'éther-oxyde mixte a été isolé et identifié par ses caractéristiques physicochimiques ($n_D^{20} = 1.3801$, C.P.V. et spectres infrarouges et RMN conformes).

Bibliographie

- 1 E. Fraignet, R. Calas, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dédier, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1974) 297.
- 2 R. Calas, N. Duffaut et M.F. Menard, *Rev. Fr. Corps Gras*, 2 (1959) 85.
- 3 V.F. Mironov et N.G. Maksimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.*, (1964) 394.
- 4 I.I. Lapkin, T.N. Povarnitsyna et G. Ya. Anvarova, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1835.
- 5 I.I. Lapkin et T.N. Povarnitsyna, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 643.
- 6 M.P. Doyle, D.S. De Bruyne et D.A. Koista, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3659.
- 7 D. Cornet et F.G. Gault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2477; D. Cornet, Thèse de Doctorat d'Etat, Caen, 1964; E. Eschinazi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1952) 867.
- 8 M. Borsier et R. Setton, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 2022.
- 9 E. Fraignet et M. Paul, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 265 (1967) 1185.
- 10 *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Edwards Brothers, Ann Arbor, Mich., 1944, I, II, 396, 411, 438, 419.
- 11 A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien, et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 12 A.L. Smith, *Spectrochim. Acta.*, 16 (1960) 87.
- 13 R. Calas, A. Marchand, E. Fraignet et P. Gervai, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2478.
- 14 J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 15 A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305.
- 16 B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov et M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178.