

ACTION DE TRIALKYLSILANES SUR LES ALDEHYDES ALIPHATIQUES

II*. ETUDE DE L'OBTENTION D'ÉNOXYSILANES EN PRÉSENCE DE CERTAINS CATALYSEURS AU NICKEL

EMILE FRAINNET et ROLLAND BOURHIS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. No. 35, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 6 janvier 1975)

Summary

The possibility of obtaining enoxysilanes by action of trialkylsilanes HSiR'_3 on aliphatic aldehydes RCHO in the presence of various nickel catalysts has been closely studied. Mechanisms are proposed to interpret the results.

Résumé

La possibilité d'obtenir des énoxysilanes par action sur des aldéhydes aliphatiques, RCHO , de trialkylsilanes, HSiR'_3 , en présence de divers catalyseurs au nickel, est plus particulièrement étudiée ici; des mécanismes réactionnels sont proposés pour interpréter les résultats.

Nous avons vu précédemment [1] que l'action des trialkylsilanes sur les aldéhydes aliphatiques, effectuée sans solvant, permettait d'obtenir, en présence du catalyseur au nickel que nous avons noté " Ni/SiH "**, soit des alcoxysilanes soit des éthers-oxydes; nous avons établi que le choix des conditions permet d'orienter, à volonté, la réaction vers l'une ou l'autre de ces évolutions.

Nous allons, à présent, montrer qu'en présence d'un solvant aromatique et surtout qu'en présence d'autres types de catalyseurs au nickel on peut obtenir des énoxysilanes.

* Pour partie I voir ref. 1.

** " Ni/SiH ": sigle utilisé [2] pour désigner le catalyseur obtenu par réduction de NiCl_2 par un hydrogénéosilane (habituellement HSiEt_3).

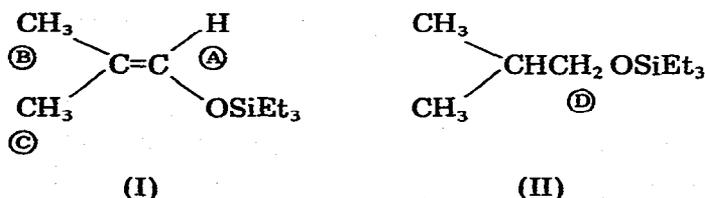
I. Action du triéthylsilane sur des aldéhydes aliphatiques en présence de solvant et de catalyseur "Ni/SiH"

(a). Cas de l'isobutanol

Etant donné les études que nous avons développées dans le cas de l'isobutanol, en absence de solvant [1], nous avons tout d'abord considéré le cas de cet aldéhyde. En opérant en présence de catalyseur "Ni/SiH" et d'hexane ou de cyclohexane au reflux, sous atmosphère d'azote ou d'argon, la formation d'éther-oxyde et d'hexaéthyldisiloxane se relève plus faible qu'en l'absence de solvant (proportions relatives éther-oxyde/alcoxysilane environ 20/80 au lieu de 32/68 en absence de solvant).

Par contre, l'emploi d'un solvant tel que le benzène supprime totalement l'évolution vers la formation de l'oxyde d'isobutyle; on isole cette fois, par distillation un mélange contenant (d'après CPV sur colonne carbowax 20 M à 20%) le composé d'addition, $i\text{-BuOSiEt}_3$ (90%) accompagné d'un autre dérivé (10%) identifié à l'énoxysilane correspondant $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHOSiEt}_3$.

En effet, on note, en particulier, en infrarouge une bande à 1675 cm^{-1} attribuable à une double liaison éthylénique (bande non déplacée par effet de solvant $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$) et en RMN trois massifs attribuables à la structure énoxysilane (I) (un septuplet dû à H_A , $\delta = 6.02\text{ ppm}$, $J(\text{H}_A\text{H}_C) = J(\text{H}_A\text{H}_B) = 1.5\text{ Hz}$, et deux pics dédoublés dûs à H_B et H_C , $\delta = 1.50$ et 1.55 ppm respectivement, $J = 1.5\text{ Hz}$).

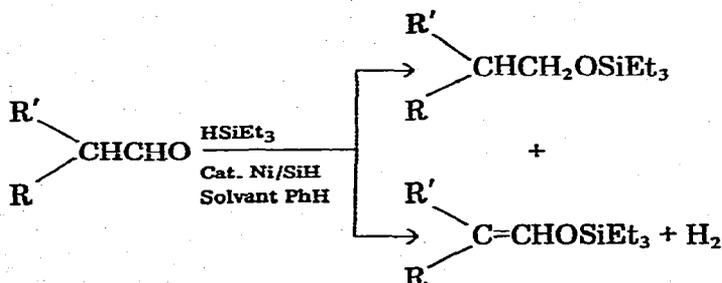


Le dosage des formes alcoxy- et énoxy-silanes effectué par RMN, en tenant compte des protons H_A de I et H_D de II donne 92% d'isobutoxytriéthylsilane pour 8% d'isobutèneoxytriéthylsilane (valeurs correspondant bien à celles trouvées par chromatographie).

Nous avons de plus vérifié la structure de l'énoxysilane en le synthétisant par une autre voie (voir partie expérimentale).

(b). Extension de ces résultats

Les réactions entre le triéthylsilane et différents aldéhydes effectuées dans le benzène, au reflux de ce dernier, et en présence de "Ni/SiH", ont de même conduit, chaque fois, à l'obtention d'un mélange d'alcoxysilane et d'énoxysilane.



La formation de l'énoxysilane se fait avec dégagement d'hydrogène. Les rendements en mélange isolé ainsi que la composition de ces mélanges déterminée par RMN, sont indiqués dans le Tableau 1 pour différents aldéhydes.

Dans le cas d'aldéhydes aliphatiques ne possédant pas d'atome d'hydrogène en α du groupe carbonyle, comme le diméthyl-2,2 propanal, il se forme uniquement le composé silicié correspondant à l'addition du trialkylsilane sur le groupe carbonyle.

(c). Réactions réalisées en atmosphère d'hydrogène

La réaction entre quantités équimolaires de triéthylsilane et d'isobutanal, effectuée en présence de catalyseur "Ni/SiH" dans le benzène à 70° et menée avec agitation, durant 10 h, en atmosphère d'hydrogène conduit à la formation exclusive de l'isobutoxytriéthylsilane.

Il en est de même avec le propanal et le butanal à partir desquels on obtient les propoxy- et butoxy-triéthylsilanes exempts des composés énoxysiliés correspondants.

II. Réactions effectuées en présence de divers autres catalyseurs au nickel

Nous nous sommes attachés ensuite à faire évoluer la réaction vers l'obtention prédominante d'énoxysilane.

"Ni/SiH" étant un très bon catalyseur d'hydrogénation [3], ce que confirment les essais mentionnés en I(c), nous avons préparé toute une série d'autres catalyseurs au nickel peu aptes ou inaptes à assurer des hydrogénations (Ni/Si-Si, Ni/CS₂, Ni/PhSH, Ni/Et₂S, Ni/S, Ni/NiS)*; nous verrons qu'il a ainsi été possible d'orienter la réaction vers la formation prédominante et parfois presque exclusive d'énoxysilane.

(a). Catalyseur Ni/Si-Si

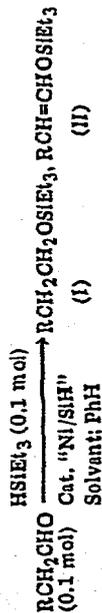
Ce catalyseur au nickel s'est révélé très peu actif pour l'hydrogénation de doubles liaisons éthyléniques, à la température ambiante. Conformément à ceci la réaction du triéthylsilane sur l'isobutanal, effectuée dans le benzène, sur le catalyseur "Ni/Si-Si", conduit avec un rendement de 85% à un mélange constitué de 54% d'isobutoxytriéthylsilane et de 45% d'isobutènoxytriéthylsilane contre respectivement 92 et 8% dans le cas du catalyseur "Ni/SiH".

(b). Catalyseurs Ni/CS₂, Ni/PhSH, Ni/S, Ni/NiS, Ni/Et₂S

Nous donnons dans le Tableau 2 les résultats concernant l'action du triéthylsilane sur l'isobutanal, en présence de ces différents catalyseurs. La réaction a été effectuée en l'absence de solvant, les réactifs ayant été mélangés au départ en présence du catalyseur. Le dégagement d'hydrogène nous a permis de suivre l'évolution de la réaction.

* Le sigle Ni/Si-Si désigne le catalyseur obtenu par traitement de NiCl₂ par un disilane; les sigles Ni/CS₂, Ni/PhSH, Ni/Et₂S, Ni/S correspondent à des catalyseurs formés par traitement de NiCl₂ par HSiR₃ en présence de CS₂, PhSH, Et₂S ou soufre; le sigle Ni/NiS est relatif au catalyseur préparé par traitement de sulfure de nickel par HSiR₃ (pour la préparation de ces catalyseurs, cf. partie expérimentale).

TABLEAU I



Aldéhyde	Eb. (°C/10mm)	n_D^{20}	Rdt. I + II (%)	Composition relative (RMN)		%	énoxy silane (II)	%	(E)	(Z)
				alcoxy silane (I)	énoxy silane (II)					
Mélange alcoxy silane / énoxy silane										
Propanal	70-78/28	1.4205	84	EtCH ₂ OSiEt ₃	84	16	MeCH=CHOSiEt ₃	16	21	79
Isobutanal	70-82/23	1.4211	87	i-PrCH ₂ OSiEt ₃	92	8	Me ₂ C=CHOSiEt ₃	8	20	80
Butanal	85-89/22	1.4238	81	PrCH ₂ OSiEt ₃	84	16	EtCH=CHOSiEt ₃	16	21	79
Pentanal	105-110/25	1.4284	84	BuCH ₂ OSiEt ₃	78	27	PrCH=CHOSiEt ₃	27	22	78
Heptanal	131-134/24	1.4328	87	Hex-CH ₂ OSiEt ₃	83	17	Pent-CH=CHOSiEt ₃	17	19	81
Octanal	100-104/1	1.4346	84	Hept-CH ₂ OSiEt ₃	87	13	Hex-CH=CHOSiEt ₃	13	23	77
Phényl-3 propanal	115-117/1.5	1.4851	85	Ph(CH ₂) ₂ CH ₂ OSiEt ₃	85	15	PhCH ₂ CH=CHOSiEt ₃	15	31	69
Phényléthanal	110-113/1	1.4888	83	PhCH ₂ CH ₂ OSiEt ₃	82	18	PhCH=CHOSiEt ₃	18	69	31
Phényl-2 propanal	112-113/0.6	1.4904	78	Ph(Me)CHCH ₂ OSiEt ₃	78	22	PhMeC=CHOSiEt ₃	22	69	31
Diphényléthanal	157-159/1	1.5492	91	Ph ₂ CHCH ₂ OSiEt ₃	74	26	Ph ₂ C=CHOSiEt ₃	26		
Diméthyl-2,2 propanal	94/27	1.4198	82	Me ₃ CCH ₂ OSiEt ₃	100					

TABLEAU 2

REACTIONS DE HSiEt_3 SUR L'ISOBUTANAL, EFFECTUEES EN PRESENCE DE DIVERS CATALYSEURS AU NICKEL

Isobutanol (0.1 mol) + triéthylsilane (0.1 mol) + catalyseur préparé de 1 g de NiCl_2 ou de sulfure de nickel. Température du bain: 120-130°.

Catalyseur	$\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{OSiEt}_3$ (%)	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHOSiEt}_3$ (%)
"Ni/ CS_2 "	48	52
"Ni/PhSH"	43	57
"Ni/S"	44	56
"Ni/ NiS "	36	64
"Ni/ Et_2S " (0.5 g)	21	79

Du point de vue de la formation d'énoxysilane, les meilleurs résultats étant obtenus en présence de "Ni/ Et_2S " nous avons par la suite utilisé surtout ce catalyseur.

(c). Influence de la quantité de Et_2S sur les propriétés catalytiques de "Ni/ Et_2S "

Dans le Tableau 2 les résultats mentionnés correspondent à l'emploi d'un catalyseur Ni/ Et_2S obtenu en traitant, vers 120° durant 16 h, 1 g de NiCl_2 par 5 g de HSiEt_3 en présence de 0.5 g de sulfure de diéthyle.

Pour préciser les conditions optimales d'obtention de "Ni/ Et_2S ", nous avons préparé une série de catalyseurs, en faisant varier la quantité de sulfure de diéthyle utilisée, puis nous avons recherché l'influence de ces catalyseurs sur la teneur en énoxysilane du produit de la réaction du triéthylsilane sur l'isobutanol.

Dans le Tableau 3, nous avons résumé les principaux résultats obtenus lors de ces différents essais.

Nous constatons tout d'abord, d'une façon générale, que l'augmentation de la quantité d' Et_2S entraîne un accroissement important de la teneur en énoxysilane et que parallèlement la vitesse de la réaction diminue. Ainsi quand on passe de 0.15 à 0.7 g d' Et_2S le rendement en énoxysilane passe de 61% à 83% et la durée de réaction croît de 10 min à 2 h.

Nous notons, par ailleurs, qu'au delà de 0.7 g le rendement en énoxysilane n'est que peu amélioré par l'augmentation de la quantité d' Et_2S , alors que les durées de réaction deviennent importantes.

On obtiendra donc un pourcentage pratiquement optimal d'isobuténoxy-triéthylsilane, tout en conservant une vitesse de réaction relativement grande, en utilisant une quantité modérée (0.7 g) de sulfure de diéthyle (pour 1 g de NiCl_2).

III. Action des trialkylsilanes sur divers autres aldéhydes en présence du catalyseur "Ni/ Et_2S "

En présence du catalyseur retenu "Ni/ Et_2S -0.7" nous avons fait réagir le triéthylsilane, de façon analogue, sur différents aldéhydes aliphatiques (résultats dans le Tableau 4).

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SULFURE DE DIETHYLE UTILISEE LORS DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR "Ni/Et₂S" SUR L'EVOLUTION DE LA REACTION ENTRE HSiEt₃ ET L'ISOBUTYRALDEHYDE

0.1 mol HSiEt₃ + 0.1 mol *i*-PrCHO

Quantité d'Et ₂ S (g) ^a	Durée de la réaction ^b	Teneur en isobuténosilane ^b (%)	Volume d'hydrogène dégagé ^c (l)
0.15	10 min	61	1.45
0.3	25 min	71	1.65
0.5	55 min	79	1.85
0.7	2 h	83	1.90
0.9	3¼ h	83	1.95
1.2	4¼ h	84	2.00
1.6	6¼ h	86	2.05
2	8 h	87	2.05
3	24 h	86	2.05

^a Le catalyseur "Ni/Et₂S" est obtenu par traitement vers 120° durant 16 h de 1 g de NiCl₂ par 5 g de HSiEt₃, en présence de sulfure de diéthyle, dont la quantité est précisée dans cette colonne. ^b La durée de la réaction et le pourcentage d'énoxysilane, indiqués, correspondent au terme de la réaction suivie par le dégagement gazeux. ^c Volume corrigé ramené aux conditions normales.

Nous pouvons constater que le pourcentage d'énoxysilane formé est généralement élevé (souvent de l'ordre de 80 à 85%).

L'énoxysilane, obtenu lors des différentes réactions, est constitué par un mélange des deux formes isomères *cis* et *trans*, chaque fois que cette isomérisation peut intervenir. Les formes isomères peuvent être dosées par CPV (colonnes Carbowax 20 M à 20% sur support chromosorb) ou par RMN. Nous donnons dans le Tableau 4 la composition déterminée par RMN du composé énoxysilicé obtenu lors de ces différentes réactions. Nous pouvons constater, dans tous les cas, que la formation de l'isomère *trans* est défavorisée au profit de celle de la forme *cis*.

IV. Discussion

Nous avons vu dans une publication antérieure [1], qu'en utilisant le catalyseur "Ni/SiH", lors de la réaction, réalisée en l'absence de solvant, des silanes HSiR₃ sur les aldéhydes aliphatiques, nous avons deux évolutions, l'une conduisant à la formation de l'alcoxysilane, l'autre à celle d'éther-oxyde et d'hexaalkyldisiloxane. L'étude de la réaction effectuée ici en présence de catalyseur "Ni/SiH", dans un solvant peu ou pas chimisorbé sur le catalyseur (ex.: hexane ou cyclohexane), montre que dans ce cas les deux évolutions précédentes interviennent encore; par contre, si nous utilisons, comme solvant, un hydrocarbure aromatique (ex.: benzène ou toluène), l'évolution conduisant à l'éther-oxyde et au siloxane est totalement supprimée, et la formation de l'alcoxysilane se trouve alors accompagnée de celle d'énoxysilane en proportion non négligeable (de 10 à 25% environ).

Nous avons pu faire croître de façon très importante le pourcentage relatif de cet énoxysilane dans le mélange formé, en réalisant la réaction en présence d'autres catalyseurs au nickel.

TABLEAU 4.

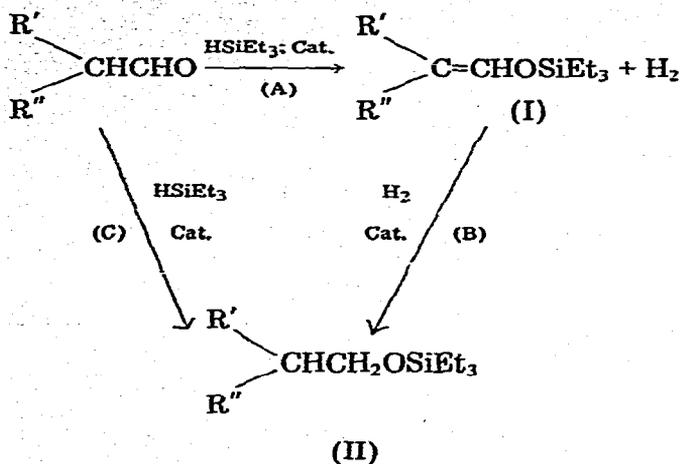


Aldéhyde	Eb. (°C/torr)	n_D^{20}	Rdt. I + II (%)	Composition relative (RMN)		%	énoxy silane (II)	%	(E)	(Z)
				alcoxy silane (I)	alcoxy silane (I)					
Propanal	75-79/25	1.4295	78	PrOSiEt ₃	PrOSiEt ₃	16	MeCH=CHOSiEt ₃	85	19	81
Butanal	89-93/25	1.4311	84	BuOSiEt ₃	BuOSiEt ₃	36	EtCH=CHOSiEt ₃	64	18	82
Isobutanal	82-86/24	1.4298	79	Me ₂ CHCH ₂ OSiEt ₃	Me ₂ CHCH ₂ OSiEt ₃	17	Me ₂ C=CHOSiEt ₃	83		
Pentanal	101-104/24	1.4329	82	PentOSiEt ₃	PentOSiEt ₃	37	Pr-CH=CHOSiEt ₃	85	37	63
Hexanal	117-120/24	1.4358	84	HexOSiEt ₃	HexOSiEt ₃	31	BuCH=CHOSiEt ₃	80	31	69
Heptanal	132-137/30	1.4393	80	HeptOSiEt ₃	HeptOSiEt ₃	28	PentCH=CHOSiEt ₃	81	28	72
Octanal	149-154/28	1.4399	77	OctOSiEt ₃	OctOSiEt ₃	32	HexCH=CHOSiEt ₃	79	32	68
Phénylétanal	115-116/1	1.4977	81	PhCH ₂ CH ₂ OSiEt ₃	PhCH ₂ CH ₂ OSiEt ₃	11	PhCH=CHOSiEt ₃	73	11	89
Phényl-3 propanal	168-172/25	1.4928	84	PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiEt ₃	PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiEt ₃	36	PhCH ₂ CH=CHOSiEt ₃	64	24	76
Phényl-2 propanal	113-115/0,6	1.5042	92	PhCH(Me)CH ₂ OSiEt ₃	PhCH(Me)CH ₂ OSiEt ₃	23	PhC(Me)=CHOSiEt ₃	77	71	29
Diphénylétanal	161-163/3	1.5533	93	Ph ₂ CHCH ₂ OSiEt ₃	Ph ₂ CHCH ₂ OSiEt ₃	9	Ph ₂ C=CHOSiEt ₃	91		
Diméthyl-2,2 propanal	91/23	1.4194	84	Me ₃ CCH ₂ OSiEt ₃	Me ₃ CCH ₂ OSiEt ₃	100				

Mélange alcoxy silane/énoxy silane

La modification de la nature de la surface catalytique amène donc les différences importantes quant aux évolutions observées.

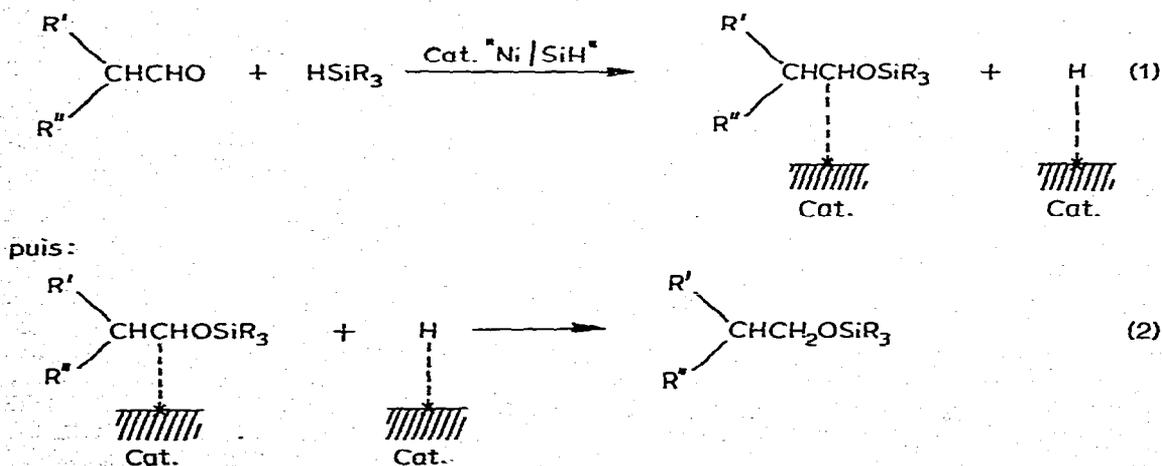
Suivant le catalyseur au nickel utilisé, les trois réactions A, B et C, mentionnées ci-après, se font plus ou moins facilement les unes que les autres, ce qui conduit à des résultats finaux sensiblement différents.



Formation de l'alcoxysilane (II)

L'alcoxysilane (II) peut se former, semble-t-il, selon deux voies différentes, B et C.

Quand les conditions expérimentales sont propices à l'hydrogénation (Ex.: Cat. "Ni/SiH" et dans un degré bien moindre Cat. "Ni/Si-Si"), le fort pourcentage en alcoxysilane observé peut provenir partiellement d'une hydrogénation de l'énoxysilane (I) (réaction B) — Mais il doit avoir aussi pour origine une évolution du type C déjà envisagée précédemment [1] à savoir:



Cette réaction C intervient nécessairement lors de l'action de $HSiR_3$ sur Me_3CCHO qui engendre seulement l'alcoxysilane correspondant.

Avec les catalyseurs au nickel souillés de dérivés sulfurés ("Ni/Et₂S", "Ni/NiS", etc.), qui sont quasi inaptes à assurer des hydrogénations, l'évolution B ne doit pratiquement plus intervenir et le pourcentage de II dans le mélange final (9 à 37%) proviendrait essentiellement de l'évolution C.

Formation de l'énoxysilane (I)

L'évolution A peut s'expliquer par un mécanisme débutant, comme pour l'évolution C, par une attaque de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle par l'atome de silicium de la molécule d'hydrogénosilane, au niveau du catalyseur, ce qui conduirait à la formation intermédiaire du radical R'R"CHCHOSiR₃ lié au catalyseur. L'énoxysilane R'R"C=CHOSiR₃, serait alors obtenu par départ d'un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone en α du radical.

Dans le cas où l'un des groupes R' ou R" est un atome d'hydrogène, nous avons observé aisément par RMN la formation de deux isomères géométriques *cis* et *trans*, avec prépondérance du *cis*.

De façon à avoir une indication sur le pourcentage, à l'équilibre thermodynamique, des deux isomères géométriques d'un énoxysilane, par exemple EtCH=CHOSiEt₃, nous avons porté à 85°, dans CCl₄, un mélange des deux formes isomères (rapport *cis/trans* = 1/2), en présence d'un catalyseur, l'acide *p*-toluène-sulfonique (APTS), de la façon décrite par Stork et Hudrick [4]. Cet équilibrage est compliqué par la formation concurrentielle d'aldéhyde, et de composés à plus haut poids moléculaire, due au traitement par l'acide; l'équilibre, où l'isomère *cis* prédomine nettement, s'établit cependant plus rapidement que la formation de l'aldéhyde [5], et la valeur du rapport des quantités d'isomères (*cis/trans*) mesuré lorsqu'il n'y a plus d'évolution, est considérée par certains [4, 5] comme une bonne approche de l'équilibre thermodynamique du mélange. La valeur trouvée (*cis/trans* = 65/35) risque cependant d'être un peu inférieure à la réalité, si nous notons que le composé *cis* devrait se scinder plus facilement que le composé *trans*, d'après des considérations identiques à celles mentionnées par Salomaa et Nissi, à propos de l'hydrolyse en milieu acide d'éthers vinyliques organiques [6].

Par ailleurs nous avons observé [7, 8] qu'un équilibrage réalisé, sans dégradation des dérivés, à 200° sur charbon palladié nous a donné pour valeur du rapport à l'équilibre: *cis/trans* = 70/30.

Or la réaction du triéthylsilane sur le butanal, réalisée en présence du catalyseur "Ni/SiH", ou "Ni/Et₂S", conduit dans tous les cas essentiellement à la forme *cis* (environ 82% pour 18% de forme *trans*) qui est, d'après ce qui précède, le dérivé thermodynamiquement le plus stable.

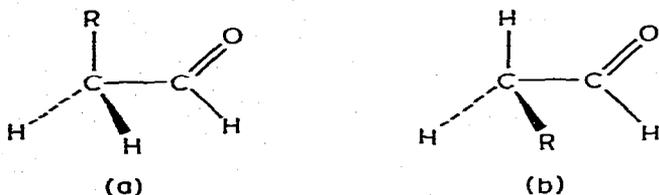
La réaction ne paraît pas pour autant être sous contrôle thermodynamique, car l'isomérisation de l'énoxysilane *trans* en *cis*, sur le catalyseur "Ni/SiH" à la température où nous opérons (milieu à 90°) ne semble pas se faire dans des délais bien supérieurs à ceux de la réaction; en effet en partant d'un mélange *cis/trans* 40/60, dans les mêmes conditions (solvant: benzène), aucune réaction d'isomérisation n'est décelée après 48 h de chauffage. Dans le cas du catalyseur "Ni/Et₂S" nous n'avons pas décelé non plus d'isomérisation, après 24 h à la température de 130°.

Quant à l'évolution de la réaction, il nous semble que l'on puisse en donner l'interprétation suivante; les aldéhydes aliphatiques du type RCH₂CHO paraissent

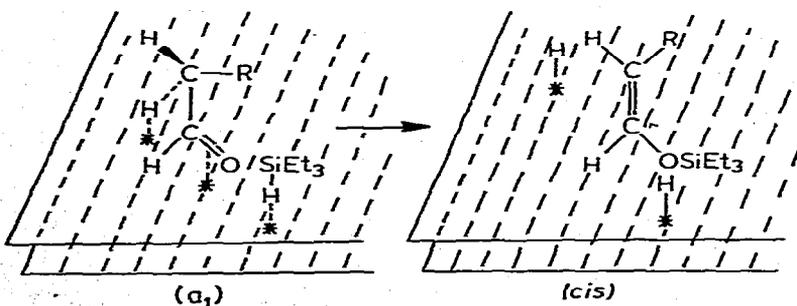
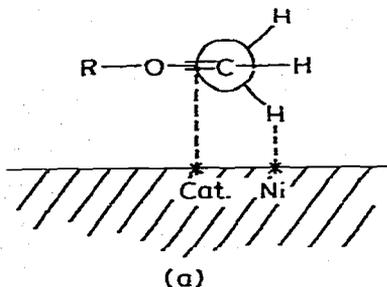
avoir pour conformation légèrement privilégiée celle où la double liaison C=O d'une part et la liaison C-R d'autre part sont à peu près en vis à vis; d'après une étude RMN de Karabatsos et Hsi [9], les aldéhydes de ce type seraient, à la température ambiante, constitués par environ 55% de cette forme, les 45% restants étant dans des conformations où un atome d'hydrogène serait en vis à vis du groupe C=O. Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'autres auteurs utilisant des méthodes différentes: diffraction électronique [10], spectres de microondes [11], calculs par la méthode de Westheimer [12].

Dans le milieu peu polaire et à la température où nous opérons, nous pouvons donc estimer que les pourcentages des deux conformères sont peu différents (50/50 environ).

Si on admet qu'au moment du placage sur le catalyseur ces conformations sont à peu près conservées, nous avons deux cas à considérer, suivant que l'aldéhyde se présente sous les formes a ou b.



(1) Le placage de (a) paraît devoir conduire à l'évolution mentionnée dans le schéma ci-après, qui aboutit, lors de l'attaque de la molécule d'aldéhyde par HSiEt_3 , à la formation de l'énoxytriéthylsilane de forme *cis*, par perte d'un atome d'hydrogène situé sur l'atome de carbone lié au groupe carbonyle.



soit pas distillation de ClSiEt_3 , après avoir ajouté quelques ml de décaline ou d'huile de vaseline, soit par lavages successifs à l'hexane et décantation (centrifugation).

Catalyseur "Ni/Si-Si". 1 g de NiCl_2 anhydre est traité, en atmosphère inerte, par 6 g de $\text{MeEt}_2\text{SiSiMeEt}_2$ durant 16 h vers $200-220^\circ$; ensuite, étant donné le point d'ébullition du silane (Eb. = $100^\circ/25$ torr), nous avons éliminé l'excès de ce disilane, ainsi que le chlorosilane formé, par distillation après addition d'environ 3 ml d'huile de vaseline.

Catalyseur "Ni/CS₂". On prépare tout d'abord le catalyseur "Ni/SiH" à partir de 1 g de NiCl_2 , puis on ajoute 0.5 g de CS_2 .

Catalyseur "Ni/PhSH". On traite 1 g de NiCl_2 par 5 g de HSiEt_3 , en présence de 1 g de PhSH durant 16 h à $120-130^\circ$.

Catalyseur "Ni/S". Même préparation que "Ni/PhSH" mais en présence de 0.3 g de soufre en fleur.

Catalyseur "Ni/Et₂S". On traite 1 g de NiCl_2 par 5 g de HSiEt_3 , en présence, habituellement, de 0.7 g d' Et_2S à $120-130^\circ$ durant 16-18 h.

Catalyseur "Ni/NiS". On porte au reflux un mélange de 5 g de HSiEt_3 et 1 g de sulfure de nickel commercial durant 70 h. Du fait de la formation de dérivés sulfurés, susceptibles de gêner l'isolation des produits formés après réaction en présence de ce catalyseur, on ajoute habituellement 3 ml d'huile de vaseline et on distille sous vide les dérivés sulfurés volatils.

Action du triéthylsilane sur les aldéhydes, dans le cyclohexane ou dans l'hexane, en présence de "Ni/SiH"

Les réactions de HSiEt_3 sur l'isobutanal sont réalisées en présence de catalyseur "Ni/SiH", dans le cyclohexane ou l'hexane, selon un mode opératoire identique à celui indiqué pour les réactions effectuées dans le benzène (voir ci-après). Dans ce cas, cependant, nous n'observons pas de dégagement gazeux. En fin de réaction, nous avons dû distiller l'ensemble (solvant + produits formés) en une seule fraction, pour éliminer le catalyseur, afin de réaliser directement sur le mélange le dosage RMN de l'isobutoxysilane et de l'oxyde de butyle formés.

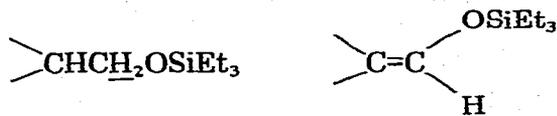
Nous avons obtenu les résultats suivants [on donne, dans l'ordre: solvant, % $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{OSiEt}_3$, % $(\text{Me}_2\text{CHCH}_2)_2\text{O}$]: cyclohexane, 82, 18; hexane, 77, 23.

Action du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques, dans le benzène, en présence de "Ni/SiH"

La réaction est effectuée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome reliés à une colonne à chlorure de calcium. Un dispositif permettant de recueillir un dégagement gazeux sur cuve à eau a été adapté. Dans le ballon, mis sous atmosphère d'argon, on place le catalyseur "Ni/SiH" (préparé par réduction de 1 g de NiCl_2); on ajoute 50 ml de benzène et 11.6 g (0.1 mol) de HSiEt_3 , puis on verse, goutte à goutte, 0.1 mol de l'aldéhyde, en 30 min environ, dans le milieu chauffé par un bain d'huile porté à $100-110^\circ$. Nous poursuivons le chauffage à cette température durant 2-3 h environ, jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Le benzène est éliminé par distillation, puis le mélange réactionnel est rectifié.

Nous donnons (Tableau 1) dans le cas des différents aldéhydes envisagés, la quantité de mélange énoxysilane-alcoxysilane isolé par distillation, ainsi que

ses caractéristiques et sa composition déterminée par RMN, en considérant pour les deux types de composés, les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes $\text{Et}_3\text{SiO}-$, qui présentent respectivement pour les alcoxy- et les énoxytriéthylsilanes des glissements chimiques vers 3-4 et 6-6.5 ppm.



Action du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques, en atmosphère d'hydrogène, catalyseur "Ni/SiH"

La réaction est effectuée dans un vase à hydrogénation placé sur un agitateur à secousses et relié à un réservoir d'hydrogène. Le récipient possède une double enveloppe permettant, par une circulation d'eau chaude, de porter le milieu réactionnel à la température choisie. Nous avons, ainsi, agité un mélange de 0.1 mol de triéthylsilane et de 0.1 mol d'aldéhyde, en solution dans 50 ml de benzène, en présence de catalyseur "Ni/SiH" durant 10 h à la température de 70°. Après ce laps de temps, il y a disparition totale, en infrarouge, de la bande d'absorption du groupe carbonyle, et la quantité d'hydrogène dans le réservoir n'a pas varié. Après avoir éliminé le solvant, ainsi que le triéthylsilane résiduel et le chlorotriéthylsilane formé lors de la réduction du chlorure de nickel, si cela n'avait pas déjà effectué avant la réaction, nous obtenons par distillation l'alcoxysilane de façon quasi-quantitative et de caractéristiques conformes à celles déjà annoncées [1]; cas envisagés: propanal, butanal et isobutanal.

Action du triéthylsilane sur l'isobutanal en présence d'autres catalyseurs au nickel

Catalyseur "Ni/Si-Si". Au catalyseur préparé à partir de 1 g de NiCl_2 , nous avons ajouté 50 ml de benzène et opéré en atmosphère d'argon, de la même façon qu'avec le catalyseur "Ni/SiH". Nous avons obtenu 16 g d'un mélange constitué par l'énoxy- et l'alcoxy-silane, distillant à 85-87°/25 torr, (n_D^{20} 1.4266). Un dosage, réalisé par RMN, nous a donné 54% de $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{OSiEt}_3$ pour 46% de $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHOSiEt}_3$.

Catalyseurs au nickel sulfurés (Ni/CS₂; Ni/PhSH; Ni/S; Ni/Et₂S; Ni/NiS). A chacun de ces catalyseurs (préparé, suivant le cas, à partir de 1 g de NiCl_2 ou de 1 g de sulfure de nickel commercial), nous avons ajouté 0.1 mol de triéthylsilane et 0.1 mol d'isobutanal, puis porté l'ensemble au reflux du triéthylsilane (bain d'huile à 130°). L'évolution de la réaction est suivie par le dégagement gazeux. Dans tous les cas, nous avons récupéré par distillation une seule fraction importante avec un rendement, à peu près constant, de 82 à 86%. La composition du mélange obtenu, suivant la nature du catalyseur utilisé, a été donnée dans les Tableaux 2 et 3.

Action du triéthylsilane sur divers aldéhydes en présence de catalyseur au nickel "Ni/Et₂S"

Le catalyseur "Ni/Et₂S" utilisé ici, correspond au catalyseur préparé en présence de 0.7 g de sulfure de diéthyle. Les conditions de réaction sont les

mêmes que celles signalées dans le paragraphe précédent. Nous donnons dans le Tableau 4, pour les différents aldéhydes considérés, la quantité de mélange d' alcoxy- et énoxy-silanes obtenue, les caractéristiques de ce mélange ainsi que sa composition déterminée par RMN.

Caractéristiques physico-chimiques des énoxy-silanes obtenus

Nous avons confirmé les structures des dérivés alcoxysiliciés et énoxysiliciés, formés au cours des différentes réactions du triéthylsilane sur les aldéhydes aliphatiques, en synthétisant ces composés par d'autres voies.

En ce qui concerne le mode d'obtention et les caractéristiques des alcoxy-

TABLEAU 5

CARACTERISTIQUES RMN D'ÉNOXYSILANES

R R'	Isomère Z ou E	Déplacement chimique (ppm)			Couplage (Hz)		
		δ (Ha)	δ (Hb)	δ (Hc)	J (HaHb)	J (HbHc)	J (HaHc)
<i>RCH₂CH=CHOSiEt₃</i>							
		c	b	a			
H	Z	6.23	4.44	1.56	6	7	1.5
	E	6.25	4.93	1.42	12	7	1.5
Me	Z	6.18	4.43		6	7.5	1.5
	E	6.27	4.99		12	7.25	1.5
Et	Z	6.15	4.38	2.07	6	7	1.25
	E	6.20	4.90	1.94	11.5	7	1.25
Pr	Z	6.11	4.37		7	7	1.5
	E	6.17	4.88		12	7.25	1.25
Bu	Z	6.22	4.42		6	7	1.25
	E	6.28	4.96		11.5	7	1.25
Pent	Z	6.15	4.38		6	7	1.25
	E	6.21	4.90		11.5	7	1.25
Ph	Z	6.27	4.63	3.42	6	7.5	1.5
	E	6.30	5.12	3.18	12	7.5	1.5
<i>RR'C=CHOSiEt₃</i>							
		a					
CH ₃ c	CH ₃ c	6.02		1.50			1.25
				1.55			
Ph	CH ₃ c	Z	6.48	1.87			1.5
		E	6.66	1.97			1.5
Ph	Ph	6.72					
Ph	H b	Z	6.32	5.22	6.5		
		E	6.95	5.98	12		

silanes de référence, voir les données mentionnées dans une publication antérieure [1] auxquelles ils convient d'ajouter pour $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{OSiEt}_3$: Eb., 159-160°/1.5 torr; n_D^{20} 1.5392; d_4^{20} 0.915; $\nu(\text{C—O})$ 1107 cm^{-1} (film); $\delta(\text{CH}_2\text{OSi}) = \delta(\text{CH}) = 4.09$ ppm, singulet, (CCl_4 , TMS); et pour $\text{Ph}(\text{Me})\text{CHCH}_2\text{OSiEt}_3$ Eb., 155°/22 torr; n_D^{20} 1.4832; d_4^{20} 0.912; $\nu(\text{C—O})$ 1098 cm^{-1} (film); en RMN le système CHCH_2OSi constitue un système ABX dont la partie AB est centrée vers 3.61 ppm mais ne peut être analysée et dont la partie X est centrée vers 2.85-2.90 ppm; $\delta(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})-) = 1.27$ ppm, doublet (J 7 Hz) (CCl_4 , TMS).

Parmi les diverses méthodes de synthèse des énoxysilanes [4, 5, 13-21] nous avons utilisé, pour préparer les énoxysilanes de référence, les deux modes opératoires suivants: méthode *a*, action du triéthylsilane sur les aldéhydes α -éthyléniques en présence d'acide chloroplatinique [20 et 21]; méthode *b*, action du chlorotriéthylsilane sur les aldéhydes en présence d'amine tertiaire (NEt_3) et de ZnCl_2 [19].

Nous donnons, ci-après, dans l'ordre, pour chacun des énoxysilanes synthétisés: la formule; le mode d'obtention; Eb. ($^\circ\text{C}/\text{torr}$); n_D^{20} ; $\nu(\text{C—H}$ éthylénique); $\nu(\text{C=C})$ et $\nu(\text{C—O})$ (en film) (cm^{-1}); et éventuellement une référence aux caractéristiques déjà données par d'autres auteurs.

MeCH=CHOSiEt_3 ; *a*; 73/24; 1.4328; (litt. [21]: 49-50/6; 1.4320); 3040, 1663, 1174.

EtCH=CHOSiEt_3 ; *a*; 95/26; 1.4360; (litt. [21]: 48/2; 1.4330); 3035, 1659, 1171.

$\text{M}_2\text{C=CHOSiEt}_3$; *a*; 89/25; 1.4337; 3035, 1684, 1175.

PrCH=CHOSiEt_3 ; *b*; 109/26; 1.4386; 3035, 1658, 1169.

BuCH=CHOSiEt_3 ; *a*; 72/1; 1.4409; 3035, 1660, 1168.

PentCH=CHOSiEt_3 ; *b*; 132/27; 1.4427; 3035, 1658, 1166.

HexCH=CHOSiEt_3 ; *b*; 104/1; 1.445; 3035, 1657, 1166.

$\text{Ph}_2\text{C=CHOSiEt}_3$; *b*; 169/1; 1.5548 (litt. [22]: 172/1.8; 1.5550); —, 1626, 1215.

PhMeC=CHOSiEt_3 ; *b*; 113/0.8; 1.5126; —, 1640, 1170.

PhCH=CHOSiEt_3 ; *b*; 114/1; 1.4996; —, 1642, 1162.

$\text{PhCH}_2\text{CH=CHOSiEt}_3$; *a*; 118/1; 1.4965; (litt. [21]: 120/2; 1.4960); —, 1663, 1164.

Nous mentionnons dans le Tableau 5 les données RMN des signaux caractéristiques de ces dérivés.

Bibliographie

- 1 R. Bourhis et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 205.
- 2 E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dedier, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 297.
- 3 E. Frainnet, R. Calas et Y. Colleuille, *Brevet. Fr.*, Dépôt no. 975304, 21 mai 1964.
- 4 G. Stork et P.F. Hudrlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4462.
- 5 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall et H.D. Olmsread, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 6 P. Salomaa et P. Nissi, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 1386.
- 7 R. Bourhis et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C11.
- 8 R. Bourhis, Thèse de doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux, mars 1973.
- 9 G.J. Karabatsos et N. Hsi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2864.
- 10 L.S. Bartell, B.L. Carroll et J.P. Guillory, *Tetrahedron Lett.*, 13 (1964) 705.
- 11 S.S. Butcher et E.B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1695.
- 12 L. Allinger et Coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 337.

13. C.R. Krueger et E.G. Rochow, *Angew Chem.*, 75 (1963) 793.
14. C.R. Krueger et E.G. Rochow, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 476.
15. J.I. Baukov, G.S. Burlachenko et I.F. Lutsenko, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 478.
16. A. Sitzki et K. Rühlman, *Z. Chem.*, 11 (1968) 427.
17. L. Birkover et H. Dickopp, *IIème Symposium International sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium, Bordeaux, 1968*, p. 19.
18. R. Bourhis et E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3552.
19. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, *Brevet Fr.*, no. 1436568, 12 octobre 1964, additif no. 98358, 29 juin 1965.
20. A.D. Petrov et S.I. Sadikh-Sade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1932.
21. S.I. Sadikh-Sade et A.D. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 3194.
22. E. Frainnet et J. Caussé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3034.