

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 377–392
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SILYLATION DE DERIVES *gem*-POLYCHLORES

JACQUES DUNOGUES, ELISABETH JOUSSEAUME et RAYMOND CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 — Talence (France)

(Reçu le 7 novembre 1973)

Summary

In contrast to the already-known routes which require very low temperature conditions (in the region of -100°), the direct partial silylation of *gem*-polychlorinated compounds occurs at $30-60^{\circ}$ with the organochlorosilane/Mg/HMPT system. This type of reaction permits an easy synthesis of α -chlorinated silylated derivatives which lead to the corresponding α -functional silylated compounds: thus, Ph-CO-SiMe_3 can be easily prepared from Ph-CCl_3 .

The complete silylation of *gem*-polychlorinated compounds occurs in good yields with the $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ system even when the other direct methods are not satisfactory.

Without completely rejecting the formation of a silylated Grignard intermediate of radical character, the authors propose a mechanism for these reactions consisting of attack on the >C-Cl bond by Mg, followed by silylation.

Résumé

Contrairement aux méthodes déjà connues qui nécessitaient d'opérer à très basse température (de l'ordre de -100°) la silylation partielle directe des composés *gem*-polychlorés s'effectue dans de bonnes conditions ($30-60^{\circ}$), au moyen du système organochlorosilane/Mg/HMPT. Ce type de réaction permet la synthèse aisée de composés siliciés α -chlorés ouvrant la voie aux dérivés siliciés α -fonctionnels: ainsi la monosilylation de PhCCl_3 peut conduire facilement à Ph-CO-SiMe_3 .

La silylation totale des composés *gem*-polychlorés s'effectue avec de bons rendements par $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ même lorsque les autres méthodes directes ne sont pas satisfaisantes.

Sans rejeter totalement la formation d'un magnésien silicié de comportement radicalaire, l'interprétation retenue pour ces réactions consiste en l'attaque de la liaison >C-Cl par le magnésium, suivie de silylation.

La silylation partielle directe de dérivés *gem*-polychlorés s'est toujours avérée délicate. Bamford et Pant [1] ont effectué la monosilylation de tels composés en utilisant $\text{Me}_3\text{SiCl}/n\text{-BuLi}$. Cette méthode implique le passage par des intermédiaires de type $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Li} \end{smallmatrix}$ qui ne sont stables qu'aux basses températures (inférieures à -100°) [2, 3, 4], la métallation s'effectuant soit au niveau d'une liaison >C-Cl , soit au niveau d'une liaison >C-H .

Köbrich et Von Nagel d'une part [5], Seyferth et al. d'autre part [6] ont aussi utilisé des dérivés du type RLi ($\text{R} = \text{Bu}$ ou Ph) pour effectuer des réactions de silylation partielle. Ces derniers auteurs [7] ont également opéré à l'aide d'halogénures de polyhalométhylmagnésium préparés selon la méthode de Normant et Villieras [8].

D'autres voies d'accès aux composés siliciés α -halogénés avaient été proposées (voies indirectes) qui permettaient de les obtenir soit avec de très faibles rendements (1.3 à 12% selon les cas) [9, 10, 11], soit par des méthodes de mise en oeuvre difficile [12, 13, 14].

Signalons qu'une mise au point concernant la silylation partielle directe ou indirecte a été publiée par Chivers [15].

Ces modes de silylation partielle directe ou indirecte ne sont pas toujours pratiques. Toutefois au Laboratoire, Martel et Hiriart [16] ont récemment mis au point une méthode nouvelle de préparation de ces composés à partir du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (ou de potassium) et d'un polyhalogénométhane dans l'éther, et ont montré que la métallation s'effectuait uniquement par échange hydrogène-métal. Calas, Biran, Dunoguès et Duffaut [17] ont préparé $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$ par traitement avec du chlorure de thionyle de $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$ (obtenu par silylation de Ph_2CO au moyen de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$).

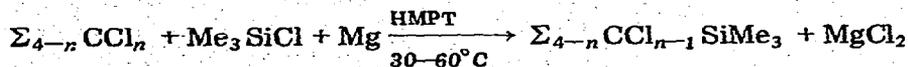
Au cours de travaux antérieurs [18], nous avons montré qu'il était possible d'effectuer la silylation partielle directe de quelques dérivés *gem*-polychlorés avec des rendements satisfaisants et dans de bonnes conditions de température ($40\text{--}60^\circ$) par le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$. Nous rapportons ici l'ensemble des résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de la silylation partielle directe de dérivés saturés, de dérivés benzyliques *gem*-polychlorés et du tétrachloréthylène.

Nous avons effectué la silylation totale de quelques-uns de ces dérivés lorsque les produits persiliciés correspondants étaient peu connus ou difficiles d'accès.

A. Résultats

1. Silylation partielle

a. Par Me_3SiCl . La monosilylation de dérivés *gem*-polychlorés par le triméthylchlorosilane en présence de magnésium s'effectue selon l'équation:



$n = 2, 3, 4$. Les substituants Σ peuvent être identiques ou différents.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1.

Avec H_2CCl_2 , le dérivé de silylation partielle $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ n'a pu être observé qu'à l'état de traces.

TABLEAU 1^a

$\Sigma_{4-n} \text{CCl}_n$	$\Sigma_{4-n} \text{CCl}_{n-1} \text{SiMe}_3$		Rdt. (%)
CCl_4	$\text{Cl}_3 \text{CSiMe}_3$	(I)	45
HCCl_3	$\text{HCl}_2 \text{CSiMe}_3$	(II)	35
	$+ \text{Cl}_2 \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Cl}_3 \text{CSiMe}_3$	(III) et (I)	21 et 7
MeCCl_3	$\text{MeCCl}_2 \text{SiMe}_3$	(IV)	80
$\text{Me}_2 \text{CCl}_2$	$\text{Me}_2 \text{CClSiMe}_3$	(V)	10
PhCCl_3	$\text{PhCCl}_2 \text{SiMe}_3$	(VI)	80
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CCl}_2 \text{SiMe}_3$	(VII)	70
$\text{Ph}_2 \text{CCl}_2$	$\text{Ph}_2 \text{CClSiMe}_3$	(VIII)	65
	$+ \epsilon \text{ Ph}_2 \text{CHSiMe}_3$		
PhCHCl_2	PhCHClSiMe_3	(IX)	50
	$+ \epsilon \text{ PhCH}_2 \text{SiMe}_3$		
$\text{Cl}_2 \text{C}=\text{CCl}_2$	$\text{Cl}_2 \text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$	(X)	35

^a Dans les mêmes conditions *o*-Cl₂C₆H₄ et *p*-Cl₂C₆H₄ conduisent à *o*-ClC₆H₄SiMe₃ et *p*-ClC₆H₄SiMe₃ respectivement avec des rendements élevés.

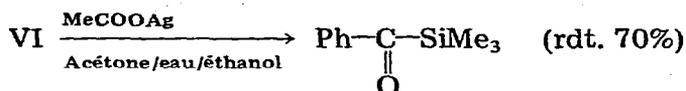
L'hexachloréthane ne nous a pas conduits, dans les conditions habituelles de la réaction (cf. partie expérimentale), au composé attendu de formule Cl₃C-CCl₂SiMe₃; par contre, il s'est formé Cl₂C=CCl₂ avec un rendement de 70%.

La silylation partielle directe des di- et trichloréthylènes n'a pu être réalisée. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que leur réactivité est faible (cas de H₂C=CCl₂ et HCCl=CHCl), soit parce que les produits de silylation partielle se forment mais sont peu stables dans le milieu réactionnel et conduisent après élimination de Me₃SiCl aux acétyléniques mono- ou disiliciés.

Pant et Bamford avaient déjà préparé I, II, III et IV avec des rendements respectifs de 53, 51, 40 et 59% en opérant à -120° selon leur méthode précédemment décrite [1].

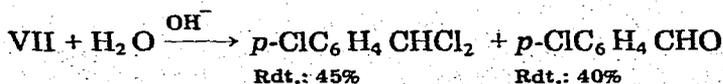
V n'avait jamais été synthétisé par une méthode directe; cependant, Sommer et al. [19] l'avaient obtenu avec un rendement de 40% par action de l'acide chlorhydrique sur CH₂=C(CH₃)SiMe₃.

Les composés benzyliques siliciés α-chlorés peuvent être d'excellents intermédiaires de synthèse. Ainsi, dans le cas particulier de VI, nous avons, comme dans la synthèse de Brook à partir du dérivé dibromé [21, 22], préparé le benzoiltriméthylsilane:



Une méthode simple d'obtention des benzoylsilanes ayant déjà été mise au point au Laboratoire [23], la généralisation de notre réaction permettrait de disposer d'une deuxième voie d'accès à ces dérivés précédemment assez longs à préparer [22].

Si VI était déjà connu [1], VII n'était pas décrit. L'étude de VII par les méthodes physiques ne nous a pas permis de déterminer sa structure avec certitude: en effet, le groupe SiMe₃ pouvait être fixé soit en *para* sur le cycle, soit sur le carbone en position benzylique. Nous avons levé cette ambiguïté par voie chimique en effectuant la réaction suivante:



(dans nos conditions opératoires)

L'identification de ces deux produits a permis d'affirmer que VII est silicié en position benzylique.

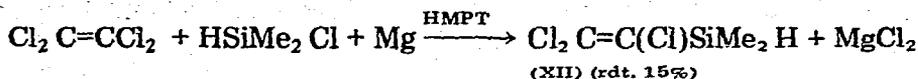
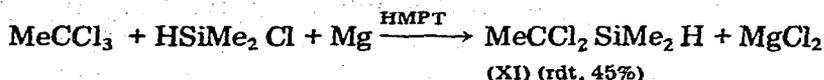
VIII et IX avaient été préparés auparavant par action du chlorure de sulfure sur $\text{Me}_3\text{SiCHPh}_2$ et $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Ph}$ avec des rendements respectifs de 74 et 52% [20]; VIII avait aussi été obtenu de façon simple au Laboratoire ainsi que nous l'avons déjà signalé [17].

X avait déjà été préparé très difficilement par West et Quass à partir de C_2Cl_4 et $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ (rdt. 11%) [24], par Seyferth et al. par voie organomercurique selon un processus complexe [25 et 26] et par divers auteurs par méthylation du (trichlorovinyl)trichlorosilane au moyen de MeMgI [12]. Dans ce dernier cas, il faut signaler que le (trichlorovinyl)trichlorosilane est d'un accès très difficile [12, 13, 14].

La méthode de silylation partielle directe que nous proposons paraît être, pour l'instant, la plus satisfaisante parmi tous les procédés connus.

b. Par HSiMe_2Cl . La silylation partielle de dérivés *gem*-polychlorés par Me_3SiCl nous ayant donné des résultats satisfaisants, nous avons tenté de réaliser une telle silylation par HSiMe_2Cl toujours selon notre méthode ($\text{HSiMe}_2\text{Cl/Mg/HMPT}$).

Nous avons ainsi effectué les réactions suivantes:



Les rendements, bien plus faibles qu'avec Me_3SiCl , pourraient s'expliquer, du moins partiellement, par une redistribution de HSiMe_2Cl dans l'HMPT*. Notons que HMeSiCl_2 et HSiCl_3 se redistribuent très rapidement en présence d'HMPT, même en quantité catalytique [27], la dismutation de HSiMe_2Cl étant cependant très lente.

Dans le cas du tétrachloréthylène, la réaction de monosilylation est également en compétition avec des réactions d'élimination qui peuvent conduire aux acétyléniques mono- ou disiliciés.

2. Silylation totale

Les méthodes de silylation totale de dérivés *gem*-polychlorés proposées dans la littérature étant très accessibles et donnant des résultats satisfaisants dans la plupart des cas, nous n'avons appliqué notre mode de silylation qu'à un petit nombre de composés *gem*-polychlorés, le plus souvent difficiles à obtenir jusqu'ici.

Merker et Scott [28, 29] puis Gilman et al. [30, 31, 32] ont effectué une telle silylation en opérant avec ≡SiCl/Li ou Mg/THF . West et Quass [24] ont préparé des éthylnsilanes à partir de di-, tri- et tétrachloréthylènes par voie organolithienne mais en opérant à -80° .

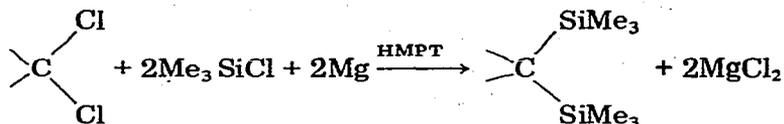
*Nous avons souvent mis en évidence lors des essais effectués avec Me_3SiCl la formation de $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_3$ formé vraisemblablement par cohydrolyse de Me_3SiCl restant et de Me_2SiCl_2 qui proviendrait d'une redistribution de Me_3SiCl . De même, avec Me_2SiHCl nous avons observé la présence, après hydrolyse, de polysiloxanes. Il est aussi possible que ces polysiloxanes hydrogénés soient formés par oxydation, par l'HMPT, de liaisons ≡Si-H en ≡Si-OH , suivie de condensation avec d'autres molécules de silanol, ou avec HMe_2SiCl .

TABLEAU 2

Dérivé <i>gem</i> -polychloré	Produit obtenu	Rdt. (%)
Me ₂ CCl ₂	Me ₂ C(SiMe ₃) ₂	(XIII) 55
H ₂ CCl ₂	H ₂ C(SiMe ₃) ₂	(XIV) 30
H ₂ CBr ₂	H ₂ C(SiMe ₃) ₂	(XIV) 50
PhCHCl ₂	PhCH(SiMe ₃) ₂	(XV) 75
Ph ₂ CCl ₂	Ph ₂ C(SiMe ₃) ₂	(XVI) 65
CCl ₃ CCl ₃	Me ₃ SiC≡CSiMe ₃	(XVII) 50
Cl ₂ C=CCl ₂	Me ₃ SiC≡CSiMe ₃	(XVII) 65
(Cl ₂ C=CCl ₂) ₂	(Me ₃ Si) ₃ CC=CC(SiMe ₃) ₃	(XVIII) 65

Dans la plupart des cas, la silylation totale directe de dérivés *gem*-polychlorés par $\geq\text{SiCl/Mg/THF}$ n'avait pas donné de bons résultats. L'utilisation de l'HMPT au lieu du THF nous a permis d'élever nettement le rendement de ces réactions.

L'équation générale de nos réactions est la suivante:



Nous rapportons dans le Tableau 2 les résultats que nous avons obtenus; dans les trois derniers cas, la silylation s'accompagne de réactions d'élimination.

La préparation de XIII était difficile: Fritz et Grobe [33] l'obtenaient à partir de Cl₂C(SiCl₃)₂, soit par action de MeMgCl (rdt. 2.5%), soit par action de MeLi (rdt. 25%). Kumada et al. [34] ont obtenu XIII par méthylation au moyen de MeMgBr, d'un mélange de Me₃SiCMe₂SiMe₂F et de FMe₂SiCMe₂SiMe₂F (rdt. 80%). Dans les deux cas, les produits de départ étaient difficiles à préparer [34, 35]. La méthode que nous proposons pour l'obtention de XIII est donc beaucoup plus simple à mettre en oeuvre que les précédentes. XIV pouvait être obtenu par action de Me₃SiCl/Li/THF sur CH₂Cl₂ (rdt. 64%) [29], XV avait été signalé lors de l'action de Me₃SiCl/Mg/THF sur PhCCl₃ (rdt. 22%) [28]. Dans les mêmes conditions Ph₂CCl₂ donnait un mélange de XVI et Ph₂CHSiMe₃ avec des rendements respectifs de 7.6% et 11.8%.

Rappelons que XV et XVI ont aussi été synthétisés dans de bonnes conditions, au Laboratoire, par silylation réductrice de PhCHO (rdt. 50%) et de Ph₂CO (rdt. 65%) [36].

Dans le cas du tétrachloréthylène, l'obtention du dérivé de silylation totale attendu est très difficile dans nos conditions opératoires; il intervient alors des réactions d'élimination, comme dans le cas de l'hexachloréthane.

Ce résultat n'est pas surprenant puisque des réactions comparables avaient déjà été observées avec Br₂C=CBr₂ et Me₃SiCl/Mg/THF [28], ainsi qu'avec Cl₂C=CCl₂ et Me₃SiCl/Li/THF à -80°C [29].

Signalons, que parallèlement, la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc a mis au point la méthode de silylation par Me₃SiCl/Mg/HMPT du trichloréthylène d'une part [37] (préparation de HC≡CSiMe₃, rdt. 61%) et du tétrachloréthylène d'autre part [38] (synthèse de Me₃SiC≡CSiMe₃ (XVII), rdt. 80%). La silylation peut aussi être effectuée avec Zn/*N*-méthylpyrrolidone-2 au lieu de Mg/HMPT [39]. Les rendements sont élevés, peut être en partie parce que les essais ont été effectués sur de grandes quantités de produits, ce qui permet de limiter les pertes.

XVIII avait été synthétisé par Ballard et Gilman avec $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ à partir de l'hexachlorobutadiène (rdt. 40%) ou à partir du tétrachlorothiophène (rdt. 13%) [30]. Avec $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/THF}$ ces mêmes auteurs obtenaient $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (rdt. 44%) à partir de l'hexachlorobutadiène [31].

B. Discussion

Ayant pu réaliser la monosilylation de la plupart des composés étudiés, nous admettrons que la silylation totale s'effectue par substitutions successives des atomes de chlore par des groupes $-\text{SiMe}_3$. Nous n'envisagerons donc que la transformation d'une liaison $\geq\text{C}-\text{Cl}$ en $\geq\text{C}-\text{Si}\leq$ (ou $\geq\text{C}-\text{H}$).

Deux éventualités peuvent se présenter: (1) l'attaque de $\geq\text{Si}-\text{Cl}$ par Mg/HMPT avec action ultérieure sur $\geq\text{C}-\text{Cl}$, c'est ce que nous appellerons l'hypothèse du "magnésien silicié". Cette hypothèse s'appuie notamment sur les réactions de C-silylation observées lors de l'action du couple $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg}$, dans l'HMPT, sur divers composés fonctionnels [40], ce couple ayant, sans préjuger du mécanisme, un comportement comparable à celui des réactifs de Grignard. (2) l'attaque de $\geq\text{C}-\text{Cl}$ par Mg/HMPT suivie de silylation, ce qui correspond à un mécanisme plus classique par magnésien carboné.

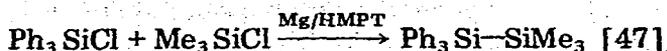
Nous développerons ces deux hypothèses et préciserons l'interprétation retenue.

1. Hypothèse du "magnésien silicié"

Nous pouvons envisager soit l'intervention d'un composé à liaison $\text{Si}-\text{Mg}$, soit la formation initiale de radicaux silyles.

(a) *Intervention d'un composé à liaison Si-Mg.* Gilman et al. [41], Glockling et Hooton [42], West [43] ont parmi d'autres auteurs supposé l'intervention d'un magnésien silicié pour expliquer certaines réactions de silylation. Kumada et al. [44] ont même pensé avoir mis en évidence un magnésien silicié lors d'études concernant les dichloro-9,10 disila-9,10 décalines [44].

Nous avons envisagé la formation d'une telle entité lors de nos réactions et ce, pour plusieurs raisons: le silicium donne des liaisons $\text{Si}-\text{M}$ avec la plupart des métaux, en particulier avec les alcalins et les alcalino-terreux; des composés à liaison $\text{Ge}-\text{Mg}$ et $\text{Sn}-\text{Mg}$ ont été préparés et étudiés [45], notamment au Laboratoire par Lahournère et Valade [46]; dès les premiers résultats obtenus au Laboratoire avec $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$, l'existence d'un magnésien silicié avait été envisagée notamment lors de la réaction:



Nous n'avons cependant pas retenu l'intervention d'un composé à liaison $\text{Si}-\text{Mg}$ qui se comporterait comme un magnésien classique pour interpréter nos réactions. En effet:

(1) outre le fait qu'une telle entité n'a jamais été isolée, on devrait, si elle entraînait en jeu, observer la formation de quantités importantes de Me_6Si_2 . Cela n'a pas été le cas dans nos réactions même lorsque la silylation du dérivé chloré n'avait pas lieu.

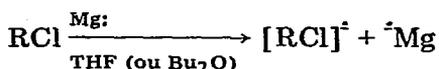
(2) Si un composé à liaison Si—Mg se formait par action de Mg/HMPT sur Me_3SiCl , il devrait produire la C-silylation des dérivés fonctionnels en série aliphatique; ce n'est généralement pas le cas, ainsi que cela a été montré au Laboratoire [40].

(3) L'obtention, dans certains cas, de composés R—R ou la réduction de ≡C—Cl en ≡C—H ne paraissent s'expliquer qu'à partir d'un magnésien carboné.

Ces critiques permettent de rejeter la formation d'un composé à liaison Si—Mg qui aurait un comportement semblable à celui des organomagnésiens carbonés dans l'éther.

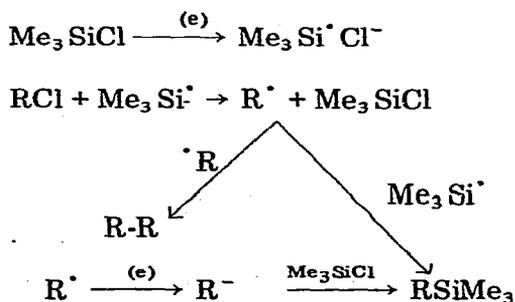
Comme certains auteurs ont montré que les magnésiens classiques avaient un comportement radicalaire dans l'HMPT [48, 49, 50], nous pensons que si un "magnésien silicié" intervient dans nos réactions, il est de nature radicalaire. En définitive, cela n'implique pas forcément l'existence d'une liaison Si—Mg mais plutôt la formation de radicaux silyles $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$.

(b) *Formation initiale de radicaux silyles.* Une publication récente de Blomberg et al. [51], faisant suite à de nombreux travaux relevés dans la littérature, a proposé un mécanisme de type radicalaire pour expliquer le premier stade de la formation des organomagnésiens, sans préjuger ni de leur structure finale, ni de leur comportement.



Dans notre cas, on pourrait donc, selon le schéma 1 envisager la formation initiale de $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$.

SCHEMA 1



(e): électron cédé par le milieu.

Dans nos réactions, il paraît plus logique d'envisager la silylation à partir de carbanions R^- : le milieu étant riche en électrons, R^\cdot donnera beaucoup plus facilement R^- que RSiMe_3 car la concentration en $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ doit être très faible.

Ce mécanisme interprète la silylation, la formation de R—R et éventuellement de Me_6Si_2 qui se forme avec de bons rendements si l'on chauffe le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ en présence de quantités catalytiques de TiCl_4 et FeCl_3 [54d].

La réduction de ≡C—Cl en ≡C—H pourrait s'expliquer, à partir de R^- par la propriété que possède l'HMPT d'être donneur de protons [52, 53, 54].

Toutefois, il existe une autre interprétation s'inscrivant dans un contexte beaucoup plus large de réactions très connues en chimie organique: elle est basée sur la formation dans un premier stade, d'un organomagnésien carboné qui subirait la silylation. Nous allons maintenant développer cette hypothèse.

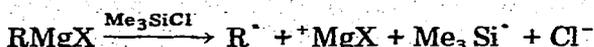
2. Intervention d'un magnésien carboné

Fauvarque et Rouget [49] ont montré que, dans l'HMPT, les magnésiens pouvaient céder des électrons:



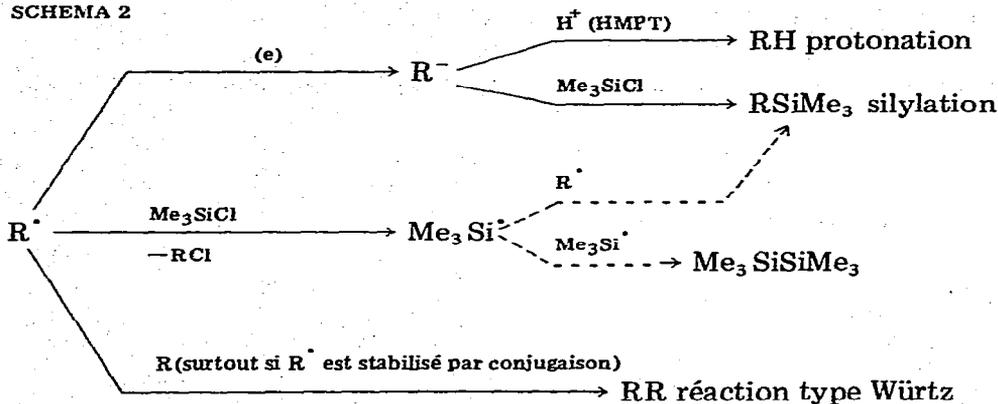
Ainsi, les électrons peuvent être cédés à la benzophénone qui se transforme en ion-radical cétyle.

Dans nos réactions, on pourrait admettre la formation d'un magnésien carboné qui céderait des électrons directement au triméthylchlorosilane



ou, de façon plus générale, au milieu réactionnel. $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ conduirait à RSiMe_3 . R^\cdot pourrait évoluer suivant le schéma 2.

SCHEMA 2



Ce mécanisme est donc basé sur l'attaque de RCl par le magnésium, la silylation ayant lieu ultérieurement.

Nous avons retenu une telle interprétation pour les raisons suivantes:

(1) les organomagnésiens se forment dans l'HMPT seul: on obtient ainsi par exemple les magnésiens du chlorure de *n*-butyle et du chlorure de *n*-hexyle. En outre, nous avons montré que l'action de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ sur $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ donnait respectivement $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiMe}_3$ et $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiMe}_3$ avec de bons rendements.

(2) ce mécanisme explique la formation éventuelle de RR .

(3) les réductions de >C-Cl en >C-H fréquemment observées lors de nos réactions, même avant hydrolyse peuvent, comme précédemment, être expliquées.

(4) la substitution d'hydrogène observée notamment avec HCCl_3 entre dans le cadre de cette interprétation, si l'on compare nos résultats aux travaux

concernant l'échange hydrogène—métal observé par divers auteurs et notamment par Martel et Hiriart [16]. Ces derniers, par action de dérivés polyhalogénés ($\text{CH}_n \text{X}_{4-n}$, $n \neq 0$) sur les bis(triméthylsilyl)amidures de métaux alcalins, observent uniquement l'échange hydrogène—métal.

L'hydrogène naissant pourrait réduire l'HMPT: en effet, nous avons remarqué que lorsque de l'hydrogène se forme en milieu HMPT, on ne le récupère pas ou il ne se dégage qu'en partie*.

Remarque. Dans le cas de l'hexachloréthane, des tri- et tétrachloréthylènes, la substitution d'atomes de chlore s'accompagne de réactions de β -élimination qui peuvent s'interpréter de diverses manières: élimination de deux atomes de chlore sous forme de MgCl_2 à partir de la molécule de départ (en particulier avec $\text{Cl}_3 \text{CCC}_3$) ou, après silylation partielle, élimination soit de deux atomes de chlore, soit de $\text{Me}_3 \text{SiCl}$.

C. Conclusion

Ce travail met en évidence l'aptitude du système chlorosilane/Mg/HMPT à la réalisation de la silylation partielle ou totale directe de dérivés *gem*-polychlorés.

La silylation partielle, précédemment de mise en oeuvre difficile, a pu être effectuée avec des rendements généralement satisfaisants dans des conditions ne nécessitant pas d'opérer à basse température et doit permettre l'accès aux dérivés siliciés α -fonctionnels: ainsi nous avons obtenu le benzoyltriméthylsilane à partir du phényltrichlorométhane.

La silylation totale a lieu lorsqu'on opère au reflux d'un excès de chlorosilane et conduit aux dérivés *gem*-polysiliciés. Lorsque le composé de départ est halogéné sur deux atomes de carbone vicinaux, la silylation s'accompagne de réactions d'élimination.

Ces résultats ont déjà reçu un développement dans le domaine des dérivés *gem*-polychlorés fonctionnels [57], permettant des réactions de déshalogénéation partielle. Ils illustrent les possibilités d'application du système chlorosilane/Mg/HMPT dans le domaine organosilicique et en chimie purement organique.

D. Partie expérimentale

1. Généralités

(a) Appareillage

Appareil de type (A). Il est constitué d'un ballon de Grignard à 4 tubulures muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium. La réfrigération est assurée soit par un courant d'eau à température ambiante, soit par un courant de méthanol refroidi à -15°C lorsque nous utilisons des produits volatils. La plupart des réactions ayant été effectuées en milieu hétérogène, nous avons le plus souvent utilisé ce type de montage.

Appareil de type (B). Il est analogue au précédent avec une tubulure supplémentaire permettant d'introduire le magnésium.

* Ce phénomène est courant; ainsi, lorsqu'on additionne goutte à goutte HCl concentré sur Mg en suspension dans l'HMPT, on ne récupère qu'en partie l'hydrogène attendu.

(b) Techniques d'identification

Spectrographie IR. Nous avons utilisé un spectrographe Perkin-Elmer modèle 457 (à réseau: 4000 à 250 cm^{-1}). Les spectres ont été réalisés soit en film entre deux plaques de NaCl pour les liquides, soit en suspension dans une pastille de KBr pour les solides.

Spectrographie RMN. Les spectres RMN ont été effectués au moyen d'un appareil Varian A 60 (fonctionnant à 60 MHz), avec le tétraméthylsilane (TMS), le cyclohexane (placé à δ 1.45 ppm par rapport au TMS) ou le chloroforme (δ 7.27 ppm par rapport au TMS) comme référence interne, et le tétrachlorure de carbone comme solvant.

Spectrographie de masse. Un appareil AEI MS 12 équipé d'un système d'introduction directe pour les produits non volatils et d'un compteur de masse permettant de situer les signaux enregistrés, nous a permis d'identifier certains composés ou de confirmer leur formule.

Chromatographie en phase gazeuse. Pour vérifier la pureté de nos réactifs et pour identifier certains composés obtenus, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse: chromatographes F & M modèles 810 R 12 et 5750 équipés soit de colonnes de silicones DC 410 à 20% sur Céliste, soit de colonnes de Carbowax 20 M à 25% sur Chromosorb P, l'hélium étant le gaz vecteur. Certains produits ne pouvant être obtenus à l'état pur par distillation fractionnée ont été purifiés au moyen de la chromatographie préparative avec un appareil Carlo-Erba modèle P (gaz vecteur: hélium), les colonnes étant du même type que celles utilisées en chromatographie analytique.

2. Silylation partielle de dérivés gem-polychlorés*(a) Silylation par Me_3SiCl*

Mode opératoire. Nous reportons dans le Tableau 3 les quantités de réactifs utilisées ainsi que certaines conditions opératoires.

Cas de CCl_4 , HCCl_3 , MeCCl_3 et $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$. Dans un appareil de type (A) contenant le magnésium en poudre, le triméthylchlorosilane et un excès de dérivé chloré, nous ajoutons goutte à goutte l'HMPT*. La réaction étant exothermique**, l'addition est contrôlée de façon à entretenir une température de 35 à 60°C (selon les cas), qui est maintenue 15 à 40 h supplémentaires après la fin de la coulée. Le milieu réactionnel refroidi est dilué dans l'éther puis hydrolysé par de l'eau chlorhydrique glacée. La phase organique est séparée, lavée jusqu'à neutralité et séchée sur Na_2SO_4 . Les produits formés sont isolés par distillation ou cristallisation.

Cas de Me_2CCl_2 et des dérivés benzyliques. En présence d'un excès de magnésium, ces composés peuvent conduire à des réactions de Würtz, notamment dans le cas de Ph_2CCl_2 où le produit silicié attendu se forme en faible quantité, on obtient alors $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$.

Afin de favoriser la formation du dérivé de silylation partielle, nous avons utilisé le mode opératoire suivant: dans un appareil de type (B) contenant le

* Afin de réaliser la silylation partielle, nous avons essayé un autre mode opératoire qui consiste à introduire goutte à goutte le triméthylchlorosilane sur le mélange des autres réactifs. Cette technique a été abandonnée en raison de la réactivité trop importante du dérivé halogéné sur le magnésium en présence d'HMPT.

** La réaction doit s'amorcer dès le début de l'introduction de l'HMPT (en chauffant le milieu réactionnel à 30-35°C si nécessaire) afin d'éviter par la suite un échauffement qui est parfois incontrôlable.

TABLEAU 3

Dérivé chloré M (g)	Magnésium at.-g. (g)	Me ₃ SiCl M (g)	HMPT M (g)	Température de la réaction (°C/h)	Produits formés (rdt./%) ^a
CCl ₄ 0.4 (61.4)	0.1 (2.4)	0.1 (11)	0.34 (60)	45/15	I/45
HCCl ₃ 0.33 (40)	0.3 (7.2)	0.3 (33)	0.6 (110)	40/96	II/34 III/21 I/7
MeCCl ₃ 0.3 (43.4)	0.18 (4.3)	0.18 (20)	0.34 (60)	55-60/15	IV/80
Me ₂ CCl ₂ 0.3 (34)	0.3 (7.2)	0.3 (35)	0.6 (110)	50/40	V/10
PhCCl ₃ 0.43 (85)	0.4 (9.6)	0.4 (44)	1 (180)	50-55/15	VI/80
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CCl ₃ 0.3 (69)	0.3 (7.2)	0.3 (33)	0.6 (108)	45/40	VII/70
Ph ₂ CCl ₂ 0.15 (36)	0.1 (2.4)	0.1 (11)	0.2 (36)	30 puis 40/15 h	VIII/65 + ε Ph ₂ CHSiMe ₃
PhCHCl ₂ 0.1 (16.1)	0.1 (2.4)	0.15 (16.5)	0.2 (36)	35-40/15	IX/50 + ε PhCH ₂ SiMe ₃
CCl ₂ =CCl ₂ 0.4 (66.4)	0.10 (2.4)	0.1 (11)	0.34 (60)	35-40/15	X/35

^a Les rendements sont calculés par rapport à la quantité de magnésium engagé.

triméthylchlorosilane et le dérivé *gem*-polychloré, nous introduisons le magnésium par petites fractions, tandis que l'HMPT est additionné goutte à goutte, avec agitation. Ces réactions étant exothermiques, nous réglons l'addition de l'HMPT de façon à maintenir le milieu réactionnel à une température variant de 30 à 50°C selon les cas. Lorsque la quantité totale de magnésium et d'HMPT est introduite, le mode opératoire est identique à celui décrit au paragraphe précédent.

Identification des produits obtenus

Nous les avons identifiés par voie physico-chimique (cf. Tableau 4).

Identification de p-ClC₆H₄CCl₂SiMe₃ (VII) par voie chimique. Ce composé, qui n'était pas décrit dans la littérature, a également été identifié par voie chimique. En effet, les méthodes physiques ne nous ont pas permis de déterminer la position du groupe SiMe₃, qui pouvait se trouver soit sur le noyau benzénique en *para*, soit sur le carbone en position benzylique. Nous avons alors effectué la scission de la liaison Si-C en milieu basique, en utilisant le mode opératoire suivant: dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit 20 g de VII, une goutte d'une solution concentrée de soude et 20 ml de méthanol; ce mélange est ensuite agité pendant 3 h à température ambiante. Après distillation du méthanol, la phase organique est diluée dans l'éther, lavée jusqu'à neutralité puis séchée sur Na₂SO₄.

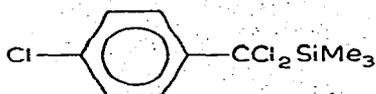
Par distillation, nous recueillons un mélange de *p*-ClC₆H₄CHCl₂ et *p*-ClC₆H₄CHO avec des rendements respectifs de 45 et 40%. L'identification de ces composés a été effectuée par spectrométrie de masse et par RMN (nous

TABLEAU 4

No. du produit ^a	Eb. (°C/mmHg) ou F°	RMN, réf. TMS δ (ppm)	Formule brute	Microanalyse				Spect. de masse Pic. moléculaire
				Calc.	H	Si	Cl	
I	140-145	0.38 (S)	C ₄ H ₉ SiCl ₃	25.07 (25.08)	4.70 (4.76)	14.62 (14.43)	55.61 (55.04)	
II	131/760	0.23 (S) 6.22 (S)						
III	95/42	0.23 (S)						
IV	120-122 (MeOH)	0.23 (S) 2.08 (S)	C ₅ H ₁₂ SiCl ₂	35.09 (34.80)	7.02 (7.14)	16.37 (16.08)	41.52 (41.62)	228
V	97-99	0.10 (S) 1.60 (S) lit. 55						150
VI	84-5/1.5	0.15 (S) massif complexe 7.12 à 7.67						
VII	157-159/35	0.14 (S) massif quadruplet 7.13 à 7.54						268
VIII	147-149/2	0.20 (S) massif complexe pour H(Ar)						
IX	100/7	0.10 (S) 4.31 (S) 7.27 (S)	C ₁₀ H ₁₅ SiCl	60.45 (60.42)	7.56 (7.53)	14.10 (14.11)	17.88 (17.83)	
X ^b	80/30	0.34 (S)	C ₃ H ₉ SiCl	29.48 (29.50)	4.42 (4.36)	13.76 (14.08)	52.33 (52.39)	

^a Les produits ont été identifiés en IR, ils possèdent notamment les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe₃ vers 1250, 840 et 765 cm⁻¹. ^b En IR, X possède une bande d'absorption ν(C=C) à 1545 cm⁻¹. ^c Massif à allure de quadruplet.

observons notamment la présence d'un singulet à 6.57 ppm correspondant au proton benzylique $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$. L'obtention de XX nous a donc permis d'attribuer à VII la formule:



Propriété de VI, obtention de PhCOSiMe_3 . En traitant 2.7 g de VI, $\text{PhCCl}_2\text{SiMe}_3$ (0.012 M) par 4 g d'acétate d'argent (0.025 M) dans 80 ml d'éthanol, 30 ml d'eau et 60 ml d'acétone selon la méthode de Brook [21], nous avons obtenu 1.5 g de PhCOSiMe_3 (Rdt. 70%, Eb. $85^\circ/2$ mmHg). Les caractéristiques physico-chimiques sont identiques à celles d'un échantillon préparé par action de $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ sur le benzoate de méthyle [23].

(b) *Silylation par HSiMe_2Cl*

Préparation et identification de $\text{MeCCl}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ (XI). Dans un appareil de type (A) contenant 16.8 g de Mg (0.7 at.-g.) et 94 g de MeCCl_3 (0.7 M), on introduit goutte à goutte et avec agitation un mélange de 250 g d'HMPT (1.4 M) et 95 g de HSiMe_2Cl (1 M). Une réaction exothermique se produit et l'addition est contrôlée de façon que la température du mélange ne dépasse pas 45°C . Après chauffage supplémentaire durant 24 h à cette même température, le chlorosilane n'ayant pas réagi est distillé. Le milieu refroidi est alors dilué dans l'éther, hydrolysé dans de l'eau chlorhydrique glacée. La phase étherée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur Na_2SO_4 . Par distillation nous recueillons 48 g de XI (rdt. 45%). Il est indispensable de mettre un piège refroidi à -40°C à la sortie du montage de distillation: XI est extrêmement volatil. Eb. $125^\circ/760$ mmHg. IR: bande caractéristique du groupe >SiMe_2 à 1260 cm^{-1} ; $\nu(\text{Si-H})$: 2150 cm^{-1} . RMN (δ ppm): réf., interne cyclohexane placé à 1.45 ppm par rapport au TMS. Nous observons les signaux suivants: un doublet à 0.14 ppm (6 H) (groupe >SiMe_2), J 3.5 cps; un singulet à 1.89 ppm (3 H) ($\text{CH}_3\text{-C}$); un septuplet à 4.16 ppm (1 H) (=Si-H), J 3.5 cps. Spectrométrie de masse. Nous observons le pic moléculaire ($M = 156$).

Préparation et identification de $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{H}$ (XII). Ce composé a été obtenu par addition de 72 g d'HMPT (0.2 M) sur un mélange de 4.8 g de Mg (0.2 at.-g.), 19 g de diméthylchlorosilane (0.2 M) et 33.2 g de C_2Cl_4 (0.2 M) selon un mode opératoire analogue au précédent. Eb. $78^\circ/50$ mmHg. XII n'a pu être isolé pur même par CPV préparative. Il a été identifié par: IR: $\nu(\text{Si-H})$ 2150, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1545 cm^{-1} . RMN: doublet à 0.17 ppm (>SiMe_2) et septuplet à 4.55 ppm (=Si-H), J 3.7 cps.

3. Silylation totale de dérivés *gem*-polyhalogénés

(a) Mode opératoire

La silylation totale de dérivés *gem*-polyhalogénés saturés, benzyliques et éthyléniques a été effectuée en utilisant le même mode opératoire (le cas de l'hexachloréthane sera traité à part).

Cas général. Dans un appareil de type (A), nous introduisons le magnésium en poudre, le triméthylchlorosilane et l'HMPT. Au milieu préalablement chauffé

TABLEAU 5

Dérivé chloré <i>M</i> (g)	Magnésium at.-g. (g)	Me ₃ SiCl <i>M</i> (g)	HMPT <i>M</i> (g)	Température de la réaction (°C) Durée (h) add. + chauff. suppl.	Produits formés (rdt./%) ^a
Me ₂ CCl ₂ 0.2 (23)	0.46 (11)	0.5 (55)	0.85 (155)	55/4 + 15	XIII/55
H ₂ CCl ₂ /H ₂ CBr ₂ 0.2	0.46 (11)	0.45 (50)	1.6 (290)	60/72 ^b 60/4 + 48	XIV/30 50
PhCHCl ₂ 0.1 (16)	0.3 (7.2)	0.3 (33)	0.6 (108)	45/3 + 65/15	XV/75
Ph ₂ CCl ₂ 0.1 (23.6)	0.25 (6)	0.25 (28)	0.8 ^c (146)	40/3 + 3	XVI/65
Cl ₂ C=CCl ₂ ^d 0.1 (16.6)	0.4 (9.6)	0.45 (50)	1 (180)	40/6 + temp. amb./15	XVII/65
(Cl ₂ C=CCl-) ₂ 0.14 (37)	0.9 (22)	0.9 (100)	2.2 ^b (400)	60/4 + 24	XVIII/45

^a Les rendements sont calculés par rapport à la quantité de dérivé chloré engagé. ^b Il est nécessaire, dans ce cas, de continuer à chauffer le réacteur à 60°C lors de l'addition qui doit cependant être lente (4 h). ^c Pour éviter la prise en masse du milieu réactionnel, empêchant toute agitation, la quantité d'HMPT utilisée ici est beaucoup plus importante que celle nécessaire à la formation du complexe MgCl₂, 2HMPT. ^d Cette réaction est extrêmement violente.

à 40–65°C * à l'aide d'un bain d'huile, le dérivé polychloré (en défaut) est ajouté goutte à goutte sous agitation. La réaction est exothermique et la coulée est réglée de façon à conserver dans le réacteur cette température, maintenue au moyen d'un bain d'huile 3 à 72 h supplémentaires après la fin de l'addition. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué dans l'éther et hydrolysé par de l'eau chlorhydrique glacée. La phase organique est ensuite séparée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur Na₂SO₄. Par distillation ou cristallisation, nous isolons les produits formés. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 5 pour chaque type de composé proposé.

Cas de l'hexachloréthane. L'hexachloréthane étant un produit solide, nous avons opéré de la manière suivante: dans un appareil de type (A), contenant une suspension de 14.4 g de magnésium en poudre (0.6 at.-g.) dans 250 g d'HMPT ($\approx 1.4 M$), nous ajoutons une solution de 23.7 g d'hexachloréthane (0.1 M) dans 130 g de Me₃SiCl ($\approx 1.2 M$). Le mode opératoire est ensuite analogue à celui précédemment décrit, l'addition étant effectuée à 50°C en 4 h et le milieu chauffé 48 h supplémentaires à cette même température.

(b) *Identification des composés obtenus*

Tous les produits synthétisés étaient connus (cf. ouvrage de Bazant [56] et les références citées dans la partie résultats.). Leurs caractéristiques RMN reportées dans le Tableau 6 et comparées à celles données dans la littérature, nous ont permis de les identifier.

* Cette précaution doit être prise afin que la réaction débute dès l'introduction des premières gouttes de dérivé halogéné; dans le cas contraire, une concentration trop forte de ce dernier entraîne ultérieurement un échauffement brutal du milieu réactionnel, la réaction pouvant alors devenir incontrôlable.

TABLEAU 6

Produit ^b	Eb. (°C/mmHg) ou F ^o	RMN (δ ppm) (réf., int.)
XIII ^a	122/155	(HCCl ₃) 0.05 (S) 18 H 1.01 (S) 6 H
XIV	133/760	(HCCl ₃) 0.04 (S) 2 H 0.16 (S) 18 H
XV	103-104/6.5	(TMS) 0 (S) 18 H 1.42 (S) 1 H massif de 6.67 à 7.23 5 H
XVI	103 (EtOH)	(TMS) 0.06 (S) 18 H 7.17 5 H (S) élargi à la base
XVII ^c	135/760 26	(TMS) 0.16 (S)
XVIII ^d	277 (hexane)	(TMS) 0.20 (S)

^a XIII a également été identifié par microanalyse: trouvé C, 57.34; H, 12.63; Si, 29.72. C₉H₂₄Si₂ calc.: C, 57.44; H, 12.76; Si, 29.78%. ^b Comme précédemment, les produits ont été identifiés par IR ou spectrographie Raman. ^c $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2125 cm⁻¹ (Raman). ^d $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2144 cm⁻¹ (Raman).

Bibliographie

- B.C. Pant et W.R. Bamford, Brevet anglais no. 1116460 (1966); J. Chem. Soc., 16 (1967) 1470.
- G. Köbrich, K. Flory, et W. Drischel, Angew. Chem., 76 (1964) 536; G. Köbrich et H. Trap, Chem. Ber., 99 (1966) 689; G. Köbrich, K. Flory et R.H. Fischer, Chem. Ber., 99 (1966) 1973.
- W.T. Miller et D.M. Whalen, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 2089.
- D.F. Hoeg, D.J. Lusk et A.L. Crumbliss, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4147.
- G. Köbrich et R. Von Nagel, Tetrahedron Letters, 54 (1970) 4693, 4697.
- D. Seyferth, F.M. Armbrecht et E.M. Hanson, J. Organometal. Chem., 10 (1967) P25; 23 (1970) 361.
- D. Seyferth, R.L. Lambert et E.M. Hanson, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 647.
- H. Normant et J. Villiéras, C.R. Acad. Sci. Paris, 260 (1965) 4535.
- J.L. Speier, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 824.
- K. Shiino et M. Kumada, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ., 2 (1960) 128.
- R. Müller et S. Reichel, Chem. Ber., 99 (1966) 793.
- E.T. MacBee, C.W. Roberts et G.W.R. Puerckauer, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 2326; G.W.R. Puerckauer, Diss. Abstr., 17 (1957) 40.
- Midland Silicones Ltd., Brevet anglais, 737-963 (1955).
- R. Müller et H. Beyer, Chem. Ber., 92 (1959) 1957; Z. Šir et R. Komers, Chem. Listy (Tchécoslovaquie), 50 (1956) 162; E.A. Chernyshev, V.F. Mironov et A.D. Petrov, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk, (1960) 2147, cf. Chem. Abstr., 55 (1961) 14345 d.
- T. Chivers, Organometal. Chem. Rev. A, 6 (1970) 1-64.
- B. Martel et J.M. Hiriart, Tetrahedron Letters, (1971) 2737.
- R. Calas, C. Biran, J. Dunogués et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 269 (1969) 412.
- J. Dunogués, R. Calas, J. Malzac, N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 27 (1971) C1.
- L.H. Sommer, D.L. Bailey, G.M. Goldberg, C.E. Buck, T.S. Bye, E.J. Evans, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 1186, 1613.
- C.R. Hauser et C.R. Hance, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 5846.
- A.G. Brook, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 4373.
- A.G. Brook, Advan. Organometal. Chem., 7 (1968) 95.
- J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunogués et N. Duffaut, J. Organometal. Chem., 26 (1971) 183.
- R. West et L.C. Quass, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 55.
- D. Seyferth et E.M. Hanson, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 2438.
- D. Seyferth, E.M. Hanson, B. Prokai et R.J. Cross, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 33.
- Société Rhône-Poulenc (J. Dunogués, M. Lefort et M. Puthet), Brevet français no. 1444735 (1965).
- R.L. Merker et M.J. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 2243; J. Org. Chem., 29 (1964) 953;
- R.L. Merker et M.J. Scott, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 98.
- D.H. Ballard et H. Gilman, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 321.

- 31 D.H. Ballard et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 199.
- 32 T. Brennan et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 625.
- 33 G. Fritz et J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1961) 77.
- 34 M. Kumada, K. Naka et M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 136.
- 35 G. Fritz et H. Thielking, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 306 (1960) 39.
- 36 R. Calas, J. Dunogués, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P22.
- 37 Société Rhône-Poulenc (G. Bakassian et A. Bazouin), Brevet français no. 2079814 (1970).
- 38 Société Rhône-Poulenc (G. Bakassian et A. Bazouin), Brevet français no. 2102381 (1970).
- 39 Société Rhône-Poulenc (G. Bakassian et M. Lefort), Brevet français no. 2105655 (1970).
- 40 R. Calas, 3rd Intern. Symp. Organosilicon. Chem., Madison (Wisconsin, USA) Août 1972.
- 41 M.V. George, D.J. Peterson et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 403.
- 42 F. Glockling et K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509.
- 43 T.G. Selin et R. West, *Tetrahedron*, 5 (1957) 97.
- 44 K. Tamao, M. Kumada et A. Nio, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 169.
- 45 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 323.
- 46 J.-C. Lahournère et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C3; *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 270 (1970) 2080; *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C4, C7.
- 47 N. Duffaut, J. Dunogués et R. Calas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 268 (1969) 967.
- 48 C. Blomberg et H.S. Mosher, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 519.
- 49 J.F. Fauvarque et E. Rouget, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 1355.
- 50 T. Holm, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C45.
- 51 H.W.H.J. Bodewitz, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, 29 (1973) 719.
- 52 H. Normant, Th. Cuvigny et G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim.*, (1969) 1605.
- 53 R. Calas, J. Dunogués, N. Duffaut et C. Biran, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 494.
- 54 (a) J.-P. Pillot, Thèse de Spécialité, Bordeaux 1971; (b) C. Biran, Thèse d'Etat, Bordeaux 1972; (c) J. Dunogués, Thèse d'Etat, Bordeaux 1973; (d) N. Duffaut, R. Calas, P. Bourgeois et J. Dunogués, *Ve Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Moscou, 1971, Abstr. Vol. II, 337.
- 55 M.A. Cook, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 389.
- 56 V. Bazant, V. Chvalovský et J. Rathouský, *Organosilicon compounds*, Academic Press, New-York and London, 1965.
- 57 J. Dunogués, E. Jousseume, J.-P. Pillot et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) C11.