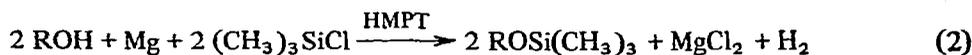


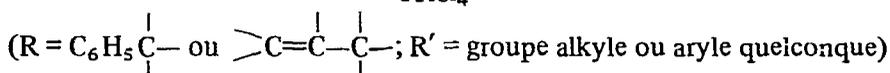
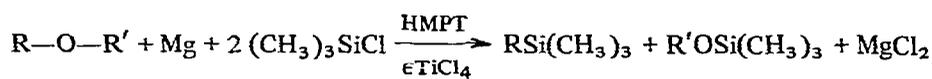
En fait, dans la plupart des essais, nous utilisons non pas l'alcoxyasilane, mais l'alcool comme produit de départ; l'alcoxyasilane se forme alors dans un stade intermédiaire:



Si l'on veut préparer $\text{RSi}(\text{CH}_3)_3$, l'alcoxyasilane n'est pas isolé et réagit selon (1). Toutefois l'alcoxyasilane peut être séparé avec un rendement supérieur à 85%.

Signalons que la réaction (2) est applicable à tous les alcools quelle que soit leur nature; elle constitue par conséquent une méthode générale de préparation des alcoxy-silanes, particulièrement intéressante lorsqu'ils sont difficiles à préparer par les méthodes habituelles: ainsi en présence d'une amine tertiaire le triméthylchlorosilane réagit mal avec le benzopinacol² et est sans action sur le triphénylméthanol³; la réaction de type (2) nous a permis d'obtenir le benzopinacolate de triméthylsilyle et le triphénylméthoxytriméthylsilane avec des rendements supérieurs à 80%.

(2) Avec les éthers:



Les tableaux 1 et 2 résument nos résultats.

TABLEAU 1
ALCOOLS

Alcools	Alcoxyasilanes	Tétraorganosilanes	Réduction (%) ^a	Siloxanes
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	51	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	92	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	60	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	52	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	63	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$

^a Réduction % calculé par rapport à l'alcool ou l'éther engagé.

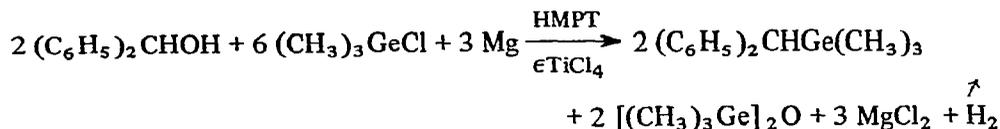
TABLEAU 2
ETHERS OXYDES

Ethers	Tétraorganosilanes	Réduction (%) ^a	Alcoxyasilanes
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	64	$\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ^b
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ^b
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	55	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	55	

^a Réduction % calculé par rapport à l'alcool ou l'éther engagé.

^b Ces alcoxyasilanes, identifiés par chromatographie en phase gazeuse, n'ont pas été isolés. En effet, lorsque nous hydrolysons le mélange réactionnel, en fin de réaction, pour éliminer l'HMPT et le chlorure de magnésium, les alcoxyasilanes sont également hydrolysés et nous obtenons à côté de l'hexaméthylidisiloxane, suivant les cas, du méthanol ou du phénol.

(3) Avec le triméthylchlorogermane, nous avons également préparé, à partir du diphénylméthanol, le (diphényl)méthyl triméthylgermane, ($F = 73^{\circ}\text{C}$; méthanol):



Les différents composés obtenus, pour la plupart déjà décrits, ont été identifiés par spectroscopie, IR, RMN et par chromatographie en phase gazeuse.

Le mécanisme de ces réactions est en cours d'étude mais il est vraisemblable qu'il se rapproche de celui proposé par T. Cuvigny et H. Normant⁴ pour expliquer la scission des éthers allyliques et benzyliques par les métaux alcalins et de celui proposé par J. Eisch⁵ pour expliquer cette même scission par l'adduit lithium-biphényle dans le THF.

En conclusion, nous avons pu effectuer la silylation réductrice d'alcools et d'éthers benzyliques et allyliques selon une méthode simple et directe. Ces réactions permettant la création de liaisons C—Si à partir de liaisons C—O—E (E = H, SiR₃ ou R) confirment l'intérêt du système (CH₃)₃SiCl/Mg/HMPT en synthèse organosilicique. La préparation d'un homologue germanié dans les mêmes conditions, permet de penser que cette méthode est également applicable en chimie organogermaniée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Calas, J. Dunogues, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P22.
- 2 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Piscioti et J. Dunogues, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 322.
- 3 M. Biensan, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux, 1959, p.10.
- 4 T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3344.
- 5 J.J. Eisch, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 707.