

SCISSON DE DISILANES PAR LES CÉTONES ET LES ALCOOLS; NOUVELLE MÉTHODE DE FORMATION DE LA LIAISON Si-H

P. GERVAL, R. CALAS, E. FRAINNET ET J. DUNOGUES

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé
au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33-Talence (France)

(Reçu le 24 mars 1971)

SUMMARY

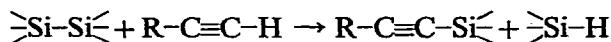
The action of ketones on some hexaalkyldisilanes in the presence of catalytic amount of sodium, sodium amide or sodium hydride in hexamethylphosphoric triamide medium, leads to hydrogenosilanes in good yields. In the same way, alcohols give hydrosilanes and alcoxysilanes.

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient l'action des cétones sur quelques hexaalkyldisilanes en présence de quantités catalytiques de sodium, d'amidure ou d'hydrure de sodium dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Ils synthétisent ainsi des hydrogénéosilanes avec de bons rendements. Dans les mêmes conditions, les alcools permettent d'obtenir des hydrogénéosilanes et des alcoxysilanes.

INTRODUCTION

La formation d'hydrogénéosilanes à partir de disilanes a été, jusqu'à ces dernières années, rarement signalée. La réaction principale mentionnée à ce sujet était l'action du gaz chlorhydrique avec¹ ou sans catalyseur². Récemment, par action des acétyléniques vrais sur les disilanes, en présence de quantités catalytiques de sodium, d'hydrure ou d'amidure de sodium et de HMPT, Calas et Bourgeois³ ont trouvé une méthode nouvelle de création de la liaison Si-C par rupture des disilanes selon la réaction:



Dans la plupart des cas, l'hydrogénéosilane formé réagit à son tour sur une autre molécule d'acétylénique pour donner l'acétylénique silicié avec un dégagement d'hydrogène. Toutefois si l'hydrogénéosilane est volatil (Me_3SiH par exemple) il se dégage et peut donc ainsi être obtenu par cette voie.

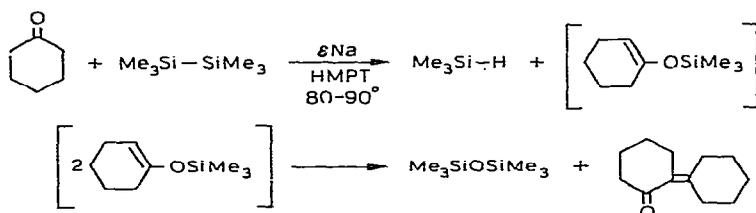
Pour notre part, nous avons étendu ces résultats à la scission des disilanes par les cétones et les alcools. Plusieurs travaux ont mis en évidence l'action des polyalcoxydisilanes sur les alcools, soit à haute température⁴, soit en présence d'alcoolate

de sodium⁵. De même, divers autres disilanes (monochloro-⁶, monovinyl-⁷ et dihydrogéné-1,2 disilanes⁸) conduisent également, par scission aux hydrogénosilanes attendus. Par contre, des études effectuées pour scinder les hexaalkyldisilanes dans les mêmes conditions n'avaient pas jusqu'ici donné de résultat. La réaction que nous indiquons consiste à effectuer la rupture de la liaison Si-Si des disilanes par les cétones et les alcools dans l'HMPT comme solvant et en présence de quantités catalytiques de sodium, d'hydruure de sodium ou d'amidure de sodium. Cette réaction est entièrement nouvelle dans le cas des cétones; avec les alcools elle se révèle générale puisqu'elle est applicable aux hexaalkyldisilanes; d'autre part, elle est d'une plus grande facilité de mise en oeuvre que les méthodes déjà connues.

RÉSULTATS

A. Action des cétones

Par action, en présence de quantités catalytiques de sodium, d'amidure ou d'hydruure de sodium dans l'HMPT, des cétones énolisables sur les disilanes, nous avons obtenu l'hydrogénosilane attendu. Dans le cas de la cyclohexanone et de l'hexaméthylidisilane par exemple, la réaction pourrait s'écrire:



Observations

(a). La réaction a été effectuée en additionnant goutte à goutte, avec agitation, 0.1 M de cétone à un mélange de 0.1 M de disilane, 10 g d'HMPT et une quantité catalytique de Na, NaH ou NaNH₂, la température étant maintenue à 80-90° pendant toute la durée de l'addition (¼ d'heure). Au cours de l'opération le catalyseur ne disparaît que partiellement et l'hydrogénosilane formé se dégage s'il est volatil; il est alors obtenu avec un bon rendement (cas du triméthylsilane). La plupart du temps, il est isolé par distillation après avoir eu soin de séparer du milieu le catalyseur n'ayant pas disparu. Le rendement est alors plus faible ce qui n'est pas surprenant si l'on sait que les hydrogénosilanes peuvent réagir dans ces conditions sur les cétones comme l'ont observé Frainnet et Bourhis⁹.

(b). Le potassium peut servir de catalyseur mais d'autres métaux tels que Li, Mg ou Ca ne donnent pas de bons résultats.

(c). L'énoxysilane (excepté dans le cas de la cyclohexanone et de l'hexaéthylidisilane) n'a pu être isolé et donne du siloxane.

(d). Dans le cas de la cyclohexanone nous isolons, après réaction, la cyclohexylidène-cyclohexanone. Dans les autres cas la réaction est plus complexe mais il se forme toujours l'hydrogénosilane et le siloxane.

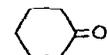
(e). Les dérivés synthétisés ont été identifiés par analyse élémentaire ainsi que

par leurs spectres infrarouge et RMN.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

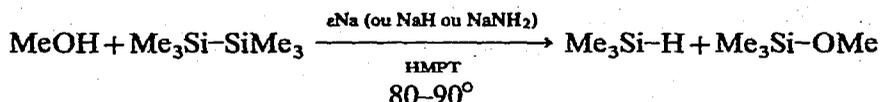
TABLEAU 1

RÉACTION DES CÉTONES AVEC LES DISILANES

| Essais no. | Disilanes | Cétones | Dérivés siliciés formés | Rdts. (%) | | |
|------------|---|---|--|-------------|-----|-------------------|
| | | | | Catalyseurs | | |
| | | | | Na | NaH | NaNH ₂ |
| 1 | Me ₃ Si-SiMe ₃ | Me-CO-Me | Me ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O | 65 | 69 | 72 |
| | | | | 80 | 82 | 78 |
| 2 | Me ₃ Si-SiMe ₃ | Me-CO-i-Pr | Me ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O | 55 | | 58 |
| | | | | 72 | | 75 |
| 3 | Me ₃ Si-SiMe ₃ | Me-CO-t-Bu | Me ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O | 50 | 48 | |
| | | | | 75 | 75 | |
| 4 | Me ₃ Si-SiMe ₃ |  | Me ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O | 72 | 75 | 78 |
| | | | | 85 | 83 | 84 |
| 5 | Me ₃ Si-SiMe ₃ |  | Me ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O | 66 | 68 | 65 |
| | | | | 83 | 88 | 83 |
| 6 | Me(Et ₂)Si-Si(Et ₂)Me | Me-CO-Me | Me(Et ₂)SiH [Me(Et ₂)Si] ₂ O | 45 | 48 | |
| | | | | 82 | 81 | |
| 7 | Me(Et ₂)Si-Si(Et ₂)Me |  | Me(Et ₂)SiH [Me(Et ₂)Si] ₂ O | 47 | 50 | 52 |
| | | | | 85 | 84 | 87 |
| 8 | Et ₃ Si-SiEt ₃ |  | Et ₃ SiH Et ₆ Si ₂ O OSiEt ₃ | 42 | | |
| | | | | 75 | | |
| | | | | 8 | | |
| 9 | Me ₃ Si-SiPh ₃ |  | Me ₃ SiH Ph ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O Ph ₆ Si ₂ O | 0 | | |
| | | | | 31 | | |
| | | | | 86 | | |
| | | | | 30 | | |
| 10 | Me ₃ Si-SiPh ₃ |  | Me ₃ SiH Ph ₃ SiH Me ₆ Si ₂ O Ph ₆ Si ₂ O | 0 | | |
| | | | | 33 | | |
| | | | | 86 | | |
| | | | | 30 | | |

B. Action des alcools

Les alcools réagissent dans les mêmes conditions sur les disilanes. Avec l'hexaméthylidisilane et le méthanol, par exemple, la réaction est la suivante:



Observations

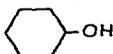
(a). Nous avons pratiquement opéré comme pour les cétones.

(b). Comme précédemment le triméthylsilane qui se dégage dès sa formation est l'hydrogénosilane qui a été obtenu avec le meilleur rendement. Les autres hydrogénosilanes peuvent, comme cela a déjà été montré¹⁰ réagir sur l'alcool de départ pour donner l'alcoxysilane.

(c). Ici encore les composés ont été identifiés par IR, RMN et microanalyse. Les résultats sont résumés dans les Tableaux 2 et 3.

TABLÉAU 2

RÉACTION DES ALCOOLS AVEC L'HEXAMETHYLDISILANE, CATALYSEUR Na

| Essais no. | Alcools | Dérivés siliciés formés | Rdts. (%) |
|------------|--|---|-----------|
| 11 | MeOH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOMe | 75 82 |
| 12 | EtOH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOEt | 68 83 |
| 13 | n-PrOH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOPr | 72 82 |
| 14 | n-BuOH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOBu | 72 80 |
| 15 | PhCH ₂ OH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOCH ₂ Ph | 74 78 |
| 16 | PhCH ₂ CH ₂ OH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOCH ₂ CH ₂ Ph | 74 85 |
| 17 |  | Me ₃ SiH Me ₃ SiO-  | 68 85 |
| 18 | i-PrOH | Me ₃ SiH Me ₃ SiO-i-Pr | 70 87 |
| 19 | t-BuOH | Me ₃ SiH Me ₃ SiO-t-Bu | 70 85 |
| 20 | Me ₂ C(OH)Et | Me ₃ SiH Me ₃ SiOC(Et)Me ₂ | 68 82 |
| 21 | CH ₂ =CH-CH ₂ OH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOCH ₂ -CH=CH ₂ | 69 62 |
| 22 | PhCH=CH-CH ₂ OH | Me ₃ SiH Me ₃ SiOCH ₂ -CH=CHPh | 65 54 |

DISCUSSION

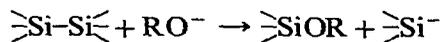
Dans le cas des cétones, il est vraisemblable que l'énoxysilane se forme dans un stade intermédiaire et d'ailleurs nous avons pu l'isoler dans certains cas. Toutefois, le plus souvent, il n'a pas été obtenu car il est peu stable dans ce milieu réactionnel: nous avons vérifié ainsi que le cyclohexène-1 oxytriméthylsilane, chauffé dans l'HMPT à 80-90° en présence d'une quantité catalytique de sodium, donne facilement la cyclohexylidène-cyclohexanone et l'hexaméthylidisiloxane.

TABLEAU 3

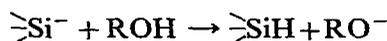
RÉACTION DES ALCOOLS SUR DIVERS DISILANES, CATALYSEUR Na

| Essais no. | Disilanes | Alcools | Dérivés siliciés formés | Rdts. (%) |
|------------|---|---------|--|---------------------|
| 23 | MeEt ₂ Si-SiEt ₂ Me | MeOH | MeEt ₂ SiH MeEt ₂ SiOMe | 62 76 |
| 24 | MeEt ₂ Si-SiEt ₂ Me | n-BuOH | MeEt ₂ SiH MeEt ₂ SiOBu | 65 87 |
| 25 | MeEt ₂ Si-SiEt ₂ Me | t-BuOH | MeEt ₂ SiH MeEt ₂ SiO-t-Bu | 60 35 |
| 26 | Et ₃ Si-SiEt ₃ | n-BuOH | Et ₃ SiH Et ₃ SiOBu | 55 82 |
| 27 | Et ₃ Si-SiEt ₃ | t-BuOH | Et ₃ SiH Et ₃ SiO-t-Bu | 48 82 |
| 28 | Me ₃ Si-SiPh ₃ | EtOH | Me ₃ SiH Ph ₃ SiH Me ₃ SiOEt Ph ₃ SiOEt | 0 15 78 40 |
| 29 | Me ₃ Si-SiPh ₃ | n-BuOH | Me ₃ SiH Ph ₃ SiH Me ₃ SiOBu Ph ₃ SiOBu | 0 12 72 32 |

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel on peut envisager une interprétation analogue à celle donnée par Calas et Bourgeois³ lors de la scission des disilanes par les acétyléniques: formation d'un anion (énolate ou alcoolate, selon le cas) réagissant sur le disilane:

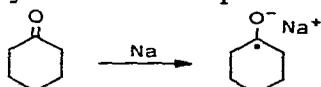


puis le silanion réagirait à son tour sur l'alcool, (ou sur la cétone ou l'énol), en donnant l'hydrogénosilane et en régénérant l'anion:



Toutefois, selon cette hypothèse, il serait surprenant que le sodium, d'ailleurs introduit en quantité très faible, ne soit pas totalement consommé; d'autre part, dans les conditions où nous opérons ($t = 80-90^\circ$) le remplacement du sodium par de l'alcoolate de sodium, même en quantité plus importante, ralentit la vitesse de la rupture (surtout dans le cas des hexaalkyldisilanes).

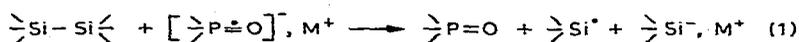
Dans le cas des cétones on pourrait envisager un mécanisme analogue à celui proposé par Ruhlmann et coll.¹³ pour expliquer l'action du triméthylchlorosilane sur la cyclohexanone en présence de sodium; il implique la formation d'un ion radical:



Mais on ne voit pas alors pourquoi l'évolution, à partir de ce radical-anion, permettrait d'obtenir uniquement l'énoxysilane et l'hydrogénosilane, sans alcoxy-silane. Il nous semble donc que cette hypothèse doive être abandonnée. Une autre interprétation pourrait être envisagée: attaque du disilane par l'anion-radical donné

par l'HMPT en présence de sodium, comme l'ont signalé, dans d'autres cas, Normant et coll.^{11,12}, suivant deux évolutions:

Formation d'un radical silicié et d'un silanion:

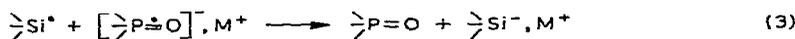


Formation de deux silanions:



Nous ne faisons intervenir dans ces réactions que l'ion radical HMPT et non le dianion HMPT qui se forme à la longue comme l'ont montré Normant et coll.¹³: en effet, en présence du dianion HMPT, la réaction n'a pas lieu.

De plus, notons que la formation de >Si^- selon (2) peut se déduire de l'intervention de (1) suivie d'une transformation du radical silyle en silanion selon (3) ou (4): en effet, dans la mesure où le radical silyle se formerait selon (1), on pourrait supposer qu'il capte très rapidement un électron soit au radical-anion donné par l'HMPT au contact du métal, soit au métal:



Nous allons envisager successivement les possibilités réactionnelles du radical silyle, puis du silanion:

(I). Le radical silyle, qui se formerait selon (1), pourrait subir plusieurs évolutions:

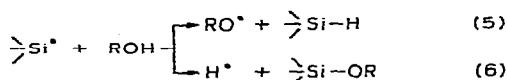
Duplication conduisant à nouveau à un disilane; cette éventualité paraît peu probable car, lors de réactions avec un disilane dissymétrique, pris en excès, nous n'avons pas décelé de trace de disilane symétrique.

Capture d'un hydrogène pris à l'HMPT avec formation d'un hydrogénéosilane; en fait, en prenant: $(\text{D}_3\text{C})_2\text{C}=\text{O}$ nous avons seulement obtenu >Si-D (exempt de >Si-H). Donc, si le radical >Si^\cdot se forme, il ne capte pas d'hydrogène au solvant.

Action sur les autres réactifs présents dans le milieu:

(i). Si l'on considère le cas des cétones, on s'attendrait à la possibilité de réactions variées, déclenchées par une attaque de la molécule de cétone par le radical silyle: duplication, condensation, dismutation. La nature des produits obtenus ne justifie pas une telle hypothèse.

(ii). Avec les alcools, l'intervention d'un radical silylé conduirait à envisager les réactions (5) ou (6):

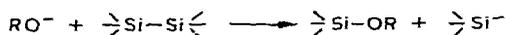


Le caractère endothermique de (5) et (6) rend une telle éventualité peu vraisemblable.

(II). Une évolution par silanion ne nous paraît guère plus probable. La protonation de ce silanion par l'alcool ou la cétone (ou sa forme énolique) conduirait à l'hydrogénéosilane et à un anion. Ainsi dans le cas d'un alcool:



Puis cet anion attaquerait le disilane pour former l'alcoxysilane correspondant, en régénérant le silanion :



Avec une cétone (ou sa forme énolique) une évolution analogue conduirait à l'énoxysilane et au silanion.

Cette évolution (II) nous ramènerait à faire intervenir, comme dans la première interprétation, la scission des disilanes par les anions RO^- ; or nous n'avions pas retenu cette hypothèse car, entre autres raisons, à chaud dans les conditions où nous opérons, il s'est avéré qu'un alcoolate de sodium ne catalyse que peu ou pas la réaction (peut être par suite d'une action de l'alcoolate sur l'HMPT).

Aucun des mécanismes précédents ne nous paraissant donc satisfaisant, on peut penser, finalement, que, pour les réactions effectuées dans les conditions que nous avons précisées, tout se passe comme si l'on avait solvation d'un électron libre à la fois par HMPT et par le disilane, suivie de la réaction de la liaison Si-Si en présence du réactif antagoniste ($\text{R-O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$). Cette hypothèse semble la plus vraisemblable car elle permet de rendre compte de l'ensemble des résultats observés. Des travaux ultérieurs permettront peut être de confirmer ou d'infirmer cette proposition.

En conclusion, nous avons pu synthétiser des hydrogénosilanes par scission de disilanes par les alcools ou les cétones. Cette scission a pu être effectuée en utilisant l'HMPT et une quantité catalytique de métal alcalin. Ce travail constitue un nouvel exemple de l'application des disilanes en chimie organosilicique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. SAKURAI, K. TOMINAGA, T. WATANABE ET M. KUMADA, *Tetrahedron Lett.*, 45 (1966) 5493.
- 2 K. SHIINA ET M. KUMADA, *J. Chem. Soc. Jap.*, 60 (1957) 1395.
- 3 R. CALAS ET P. BOURGEOIS, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 268 (1959) 72.
- 4 W. H. ATWELL, *U.S. Pat.* 3,478,078, (Appl. 18.9.1967).
- 5 M. KUMADA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 90 (1969) 432.
M. KUMADA, *Kagaku To Kogyo Tokyo*, 21 (1968) 1130; cf. *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 13, 67007.
- 6 M. KUMADA, K. TAMAO, M. ISHIKAWA ET M. MAT SUNO, *Chem. Commun.*, (1968) 614.
- 7 K. YAMAMOTO, M. KUMADA, I. NAKAJIMA, K. MAEDA ET N. IMAKI, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 331.
- 8 E. FRAINNET, P. GERVAIL ET G. LAÏN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8b (1970) 18.
- 9 R. BOURHIS ET E. FRAINNET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3552.
- 10 B. N. DOLGOV, N. P. KHARITONOV ET M. G. VORONKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178.
- 11 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 794.
- 12 H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT ET V. ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3446.
- 13 A. SITZKI ET K. RÜHLMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 11 (1968) 427.