

RÉACTIONS NON CLASSIQUES AU COURS DE L'ALKYLATION DE DÉRIVÉS D'ÉLÉMENTS DE LA COLONNE IVB PAR DES RÉACTIFS DE GRIGNARD

III. ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE DÉRIVÉS $R_nSi\Sigma_{4-n}$

M. B. LACOUT-LOUSTALET, J. P. DUPIN, F. METRAS* ET J. VALADE

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

(Reçu le 25 mars 1971)

SUMMARY

The reduction of derivatives of the type $R_nSi\Sigma_{4-n}$ ($\Sigma = Cl, OCH_3$) by some organomagnesium compounds $RMgX$ at high temperature ($\geq 80^\circ$) leads to the hydrosilanes $RR'SiH_2$ and RR'_2SiH in various ratios according to the considered reagents. The results described in this publication constitute a first approach in the knowledge of the mechanism of these reductions. A deeper study of the mechanism is the subject of the following publication.

RÉSUMÉ

La réduction par certains organomagnésiens $RMgX$ à haute température ($\geq 80^\circ$) de dérivés du type $R_nSi\Sigma_{4-n}$ ($\Sigma = Cl, OCH_3$) conduit aux hydrogénosilanes: $RR'SiH_2$ et RR'_2SiH dans des proportions variables suivant les réactifs considérés. Les résultats décrits dans ce mémoire constituent une première approche dans la connaissance du mécanisme de ces réductions. Une étude plus approfondie du mécanisme fait l'objet du mémoire suivant.

INTRODUCTION

De toutes les méthodes employées pour l'établissement d'une liaison silicium-carbone, l'action des organométalliques sur les liaisons silicium-halogène constitue le procédé le plus employé en particulier au Laboratoire. Deux organométalliques sont couramment mis en œuvre: les organomagnésiens et les organolithiens. Si le mode d'action des seconds est, à de rares exceptions près, celui attendu, il n'en est pas de même pour les organomagnésiens dont les propriétés anormales largement étudiées en chimie organique classique n'ont été, le plus souvent, que signalées en série organosilicique.

* Adresse actuelle: Université de Pau, Institut de Recherches Scientifiques, Avenue Philippon, 64, Pau (France).

Lorsqu'on examine les différents travaux ayant abouti à la mise en évidence des réactions non classiques on est conduit à faire deux constatations; (i) aucun équipe de chercheurs n'a envisagé le problème dans son ensemble, (ii) les résultats sont rapportés pour des conditions expérimentales variables et de ce fait ne sont pas comparables.

L'étude de ces phénomènes non classiques a déjà retenu notre attention. Dans un mémoire précédent¹ nous avons décrit et tenté d'interpréter la réactivité non classique de SiCl_4 vis à vis de certains organomagnésiens; dans le présent mémoire nous nous proposons de décrire l'évolution non classique pour des conditions thermiques élevées ($t^\circ > 100^\circ$) de systèmes $\text{Si}-\Sigma/\text{RMgCl}$ pour $\Sigma = \text{Cl}$ et OCH_3 soit la transformation $\text{Si}-\Sigma \rightarrow \text{Si}-\text{H}$ dans des composés organosiliciés du type $\text{R}_n\text{Si}\Sigma_{4-n}$ pour $n = 1, 2, 3$ d'en définir les limites et de proposer une interprétation de son mécanisme

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Action réductrice des organomagnésiens sur des dérivés du type $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1-3$)

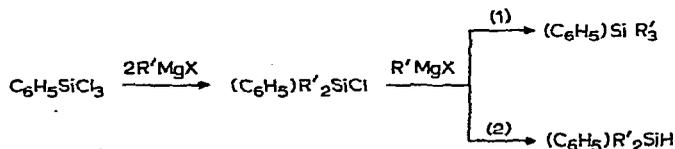
La transformation, sous l'action d'un organomagnésien, d'une liaison $\text{Si}-\text{C}$ d'un composé organosilicique de la forme $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$, en liaison $\text{Si}-\text{H}$, a été signalé par trois groupes de chercheurs.

Cusa et Kipping² ont montré en 1933 que par action du bromure de cyclohexylmagnésium, à $160-180^\circ$, sur le phényltrichlorosilane, il se forme du phényl bicyclohexylsilane. Plus récemment, Brook et Wolfe³ ont décrit un phénomène semblable, l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le triphényltrichlorosilane à 100° pendant 24 h qui conduit à 44% de triphénylsilane et 22% de cyclohexène. La même année et de manière apparemment indépendante, Harvey, Nebergall et Peake⁴ ont repris les travaux de Cusa et Kipping sur le phényltrichlorosilane. Par action à 170° de réactifs de Grignard à groupes organiques encombrants (cyclohexyle, cyclopentyle, isopropyle et tertiobutyle) les phényldialkylsilanes correspondants ont été isolés.

A. Mise en évidence du phénomène de réduction

(1). Analyse des conditions favorables à la réduction

Les rappels bibliographiques qui précèdent ont montré que la formation de liaisons $\text{Si}-\text{H}$ à partir d'organohalogénosilanes et de réactifs magnésiens "encombrants", a été observée essentiellement dans le cas du phényltrichlorosilane. Le résultat obtenu est schématisé ci-dessous:



On voit que la réduction d'une liaison $\text{Si}-\text{Cl}$ en liaison $\text{Si}-\text{H}$ intervient sur un dérivé trisubstitué du type ArR_2SiCl , et qu'elle est liée à la difficulté ou à l'impossibilité

d'une ultime substitution suivant (1). Nous avons généralisé cette étude en envisageant, d'une part des molécules siliciées RSiCl_3 avec des groupes R d'encombrement variable, et d'autre part différents organomagnésiens.

(a). *Choix des groupes organiques R des dérivés RSiCl_3 .* Nous avons choisi, en premier lieu, le groupe phényle, puis les groupes isopropyle, cyclopentyle, et cyclohexyle, plus encombrants que le groupe phényle. Cet encombrement plus important est d'ailleurs vérifié en série organosilicique à propos du mode d'obtention des dérivés symétriques de tétrasubstitution R_4Si : le tétraphénylsilane est encore accessible par voie organomagnésienne² alors que, par exemple, les tétraisopropyl- et tétracyclohexylsilanes n'ont pu être préparés que par voie organolithique et en faisant en outre appel à la réactivité de la liaison Si-F^5 .

(b). *Choix des groupes organiques R' des organomagnésiens $\text{R}'\text{MgX}$.* Dans l'hypothèse de mécanisme avancée par Brook et Wolfe puis Harvey, Nebergall et Peake, intervient le caractère réducteur des atomes H en β du magnésium dans la molécule d'organomagnésien. Notre choix des réactifs $\text{R}'\text{MgX}$ fut en conséquence orienté par deux caractéristiques des groupements R' :

- (i). Un effet stérique important, défavorable aux réactions normales de substitution.
- (ii). Un caractère réducteur des atomes d'hydrogène en β favorable à la formation de liaisons Si-H.

Les molécules $\text{R}'\text{MgX}$ utilisées: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$, $\text{C}_5\text{H}_9\text{MgCl}$ possèdent simultanément ces deux propriétés.

(2). Résultats de la réduction

Le mode opératoire suivi au cours des différentes expériences est indiqué dans la partie expérimentale. Les produits siliciés recueillis dans chaque cas sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

ACTION COMPARÉE À 160° DE DIVERS ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES ORGANOTRICHLOSILANES

Réactifs		Rdt. des produits (%)		
RSiCl_3	$\text{R}'\text{MgCl}$	$\text{RR}'\text{SiH}_2$	$\text{RR}'_2\text{SiH}$	$\text{RR}'_3\text{Si}$
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}$	0	70	0
C_6H_{11}	C_6H_{11}	11	60	0
C_5H_9	C_5H_9	4	63	0
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	0	52	19 ^a

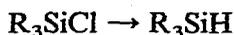
^a Le rendement est calculé sur un produit de formule brute $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Si}$ mais dans lequel les groupements $n\text{-C}_3\text{H}_7$ et $i\text{-C}_3\text{H}_7$ sont présents simultanément. Il s'agit comme indiqué dans la partie expérimentale de $(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$.

(3). Commentaires

L'examen de ces premiers résultats expérimentaux autorise les remarques suivantes.

- (i). Lorsque le dérivé de tétrasubstitution $\text{RR}'_3\text{Si}$ ne se fait pas, la somme des rendements en produits de réduction se situe aux alentours de 70%. Si la tétrasubstitution est possible (cas très particulier de $\text{R}' = i\text{-C}_3\text{H}_7$) cette somme tombe à 50%.

- (ii). Lorsque la gêne stérique devient très importante $R=R'=C_6H_{11}$ et C_5H_9 , elle interdit totalement la tétrasubstitution et partiellement la trisubstitution. La réduction par voie magnésienne semble alors intervenir sur les différentes espèces chimiques :



B. Étude de la relation entre l'encombrement stérique et le déroulement de la réduction

Nous avons dégagé des expériences décrites précédemment quelques indications à propos de l'influence probable de l'encombrement stérique sur le déroulement des réactions de réduction (Tableau 1). Nous avons entrepris de compléter ce travail en comparant dans des conditions expérimentales identiques, l'action d'un même organomagnésien, le chlorure de cyclohexylmagnésium, sur quatre organochlorosilanes différents.

(1). *Principe de l'étude et résultats*

Le paramètre variable est l'encombrement stérique du substituant Σ du réactif silicié de départ. Σ a été pris successivement égal à C_6H_5 , C_6H_{11} , $C_6H_{11}CH_2$, $C_6H_{11}O$. Les cas $\Sigma=C_6H_5$ et C_6H_{11} viennent d'être rapportés. En ajoutant aux valeurs citées, celles observées pour $\Sigma=C_6H_{11}CH_2$ et $C_6H_{11}O$, nous pouvons résumer dans le Tableau 2, l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude sur l'influence de l'encombrement stérique.

TABLEAU 2

ACTION DE $C_6H_{11}MgCl$ SUR DIFFÉRENTS ORGANOCHLOROSILANES

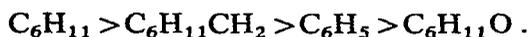
Organochlorosilanes $\Sigma SiCl_3$	Rdt. des produits (%)		
	$\Sigma(C_6H_{11})SiH_2$	$\Sigma(C_6H_{11})_2SiH$	$\Sigma(C_6H_{11})_3Si$
$\Sigma=C_6H_{11}$	11	62	0
$C_6H_{11}CH_2$	4	69	0
C_6H_5	0	70	0
$(C_6H_{11}O)(C_6H_{11})SiCl_2$	0	0	80

(2). *Commentaires*

L'examen de ce tableau entraîne les remarques suivantes.

- (i). La formation de liaisons Si-H est étroitement liée à l'impossibilité d'une tétrasubstitution. Lorsque celle-ci est facile, la réduction ne se fait plus comme on le voit pour $\Sigma=C_6H_{11}O$. (En fait, nous avons utilisé le dérivé dichloré $(C_6H_{11}O)-C_6H_{11}SiCl_2$ mais on peut penser que le résultat aurait été à fortiori le même à partir de $C_6H_{11}OSiCl_3$). On justifie ainsi la diminution du rendement de réduction observée plus haut pour $R=i-C_3H_7$ en raison de la fixation imprévue sur l'atome de silicium de groupes $n-C_3H_7$ dont la gêne stérique est trop faible pour interdire totalement la tétrasubstitution.
- (ii). Lorsque la tétrasubstitution est interdite, les proportions des deux produits de réduction sont régies par les différences stériques des restes organiques Σ . On

peut classer ces groupes organiques par ordre d'encombrement décroissant :

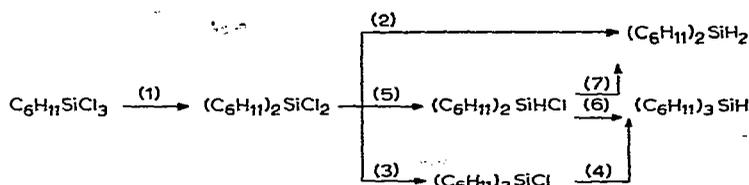


C. Étude des différentes étapes de la réaction de réduction

Le choix des réactifs dont le comportement va être envisagé, a été déterminé par le fait que l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le cyclohexyltrichlorosilane, constitue le cas le plus net de mise en évidence du phénomène de double réduction.

(1). Analyse des différentes étapes de la réduction

La formation des mono- et dihydrogénosilanes R_3SiH et R_2SiH_2 , dans les cas étudiés, peut intervenir à différents niveaux de la réaction. Nous allons envisager, à titre d'exemple, le cas de $R = \text{cyclohexyle}$. On peut faire appel aux étapes ci-dessous :



Ce schéma réactionnel est avant tout fondé :

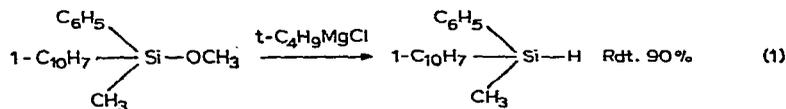
- (i). Sur la transformation par substitution du dérivé trichloré $C_6H_{11}SiCl_3$ en dérivé dichloré $(C_6H_{11})_2SiCl_2$: étape (1).
- (ii). Sur la faible réactivité par substitution, étape (3), du dérivé dichloré par suite de l'effet stérique important des deux groupes cyclohexyles.

On peut imaginer, afin de justifier la présence des produits isolés, pour le dihydrogéné : étape (2) ou (5) et (7) (ou les deux modes de réduction) ; pour le monohydrogéné : étape (3) ou (5) et (6) (ou les deux processus). Le choix est difficile ; il est nécessaire, pour déterminer le mécanisme, d'examiner chacune de ces étapes sur le plan de leurs possibilités d'intervention, et de vérifier par l'expérience, les hypothèses formulées.

Étapes (2) et (7) : bien qu'elles n'aient jamais été obtenues par voie organomagnésienne, ces étapes sont possibles à l'aide d'un réducteur puissant du type $LiAlH_4$. Nous l'avons vérifié.

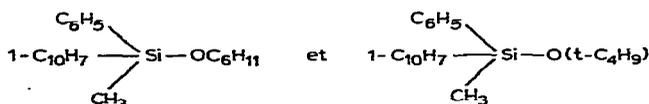
Étape (3) : le tricyclohexylchlorosilane n'a jamais été préparé par voie organomagnésienne, mais seulement par voie organolithique⁶.

Étape (4) : la réactivité chimique de la liaison $SiCl$ du tricyclohexylchlorosilane est faible. En particulier son hydrolyse nécessite, ce qui est exceptionnel pour un chlorosilane, un traitement à chaud par une solution de potasse alcoolique⁶.



Par ailleurs, Sommer et Parker⁷ ont montré que la réduction [éqn. (1)] qui présente une analogie assez étroite avec l'étape (4), devient très difficile lorsqu'on

protège la liaison Si-O comme dans les dérivés :



Étape (5): La réduction sélective d'une liaison Si-X d'un organopolyhalogénosilane était jusqu'ici inconnue. Il nous était cependant possible d'imaginer une telle transformation; nous avons décrit, dans un précédent mémoire¹ les premiers exemples de réduction sélective de liaisons Si-Cl à partir du tétrachlorure de silicium.

Étape (6): Gilman et Clark⁸ ont montré pour R = i-C₃H₇ que la réaction [éqn. (2)]



ne conduit pas à la trisubstitution. Cependant, il faut noter que les auteurs opèrent au reflux de l'éther; il n'est pas interdit d'imaginer une trisubstitution, même par voie organomagnésienne, à plus haute température.

Pour conclure de façon plus précise la discussion qui précède, nous avons examiné l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur chacun des intermédiaires possibles: (C₆H₁₁)₂SiCl₂, (C₆H₁₁)₂SiHCl et (C₆H₁₁)₃SiCl.

(2). Action comparée à 160° du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le bicycloyldichlorosilane, le bicyclohexylchlorosilane et le tricyclohexylchlorosilane

L'excès de chlorure de cyclohexylmagnésium utilisé dans chacune des expériences a été calculé en tenant compte du nombre d'atomes de chlore des diverses molécules organosiliciées :

(i). 4 Molécules C₆H₁₁MgCl par liaison Si-Cl pouvant être réduite.

(ii). 1 Molécule C₆H₁₁MgCl par liaison Si-Cl pouvant être substituée.

Donc, la tétrasubstitution étant interdite :

- 10 moles de C₆H₁₁MgCl par mole de C₆H₁₁SiCl₃
- 9 moles de C₆H₁₁MgCl par mole de (C₆H₁₁)₂SiCl₂
- 5 moles de C₆H₁₁MgCl par mole de (C₆H₁₁)₂SiHCl
- 4 moles de C₆H₁₁MgCl par mole de (C₆H₁₁)₃SiCl

Le mode opératoire est le même que celui décrit en partie expérimentale lors de la mise en évidence du processus de réduction. Nous donnons dans le Tableau 3, les résultats observés. Nous avons fait figurer en particulier les quantités en poids de cyclohexène attendues dans l'hypothèse du transfert cyclique proposé par Harvey et ses collaborateurs⁴ et celles observées; ces résultats seront exploités dans un prochain mémoire traitant du mécanisme de ces transformations.

Ce tableau appelle quelques commentaires :

- (i). La réduction par voie magnésienne à haute température d'une liaison Si-Cl très fortement protégée (cas du tricyclohexylchlorosilane), s'effectue avec un très bon rendement. Ce résultat démontre le grand pouvoir réducteur du chlorure de cyclohexylmagnésium dans les conditions expérimentales utilisées. Notons que ce résultat n'est pas en contradiction avec l'impossibilité que nous avons observée

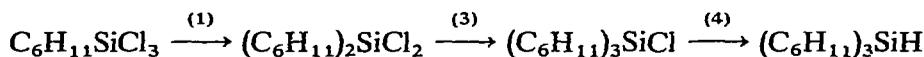
TABLEAU 3

ACTION COMPARÉE À 160° DU CHLORURE DE CYCLOHEXYLMAGNÉSIUM SUR $C_6H_{11}SiCl_3$, $(C_6H_{11})_2SiCl_2$, $(C_6H_{11})_2SiHCl$, $(C_6H_{11})_3SiCl$

Organo-chloro-silanes	Nombre de moles organo-chloro-silanes	Nombre de moles $C_6H_{11}MgCl$	$(C_6H_{11})_2SiH_2$ (%)	$(C_6H_{11})_3SiH$ (%)	Cyclo-hexène attendu suivant Harvey (g)	Cyclo-hexène observé (g)
$C_6H_{11}SiCl_3$	0.06	0.6	11	50	3.8	19
$(C_6H_{11})_2SiCl_2$	0.043	0.39	10	63	3	12.1
$(C_6H_{11})_2SiHCl$	0.040	0.20	10	67	3	5.2
$(C_6H_{11})_3SiCl$	0.022	0.09		85	1.6	2.7

de réduire, dans les mêmes conditions expérimentales, le tricyclohexyl(cyclohexyloxy)silane $(C_6H_{11})_3SiOC_6H_{11}$. En effet, tout d'abord les liaisons envisagées ne sont pas les mêmes (Si-Cl et Si-O), ensuite la liaison Si-O est protégée par quatre groupes cyclohexyles, la liaison Si-Cl ne l'étant que par trois.

- (ii). Les proportions des deux produits de réduction $(C_6H_{11})_2SiH_2$ et $(C_6H_{11})_3SiH$ sont pratiquement identiques lorsque le dérivé silicié de départ est, soit le bicyclohexyldichlorosilane $(C_6H_{11})_2SiCl_2$, soit le bicyclohexylmonochlorosilane $(C_6H_{11})_2SiHCl$, intermédiaire présumé dans l'hypothèse d'une réduction sélective. Il semble donc difficile de choisir de manière catégorique entre les deux processus de réduction. Cependant, il est certain qu'au moins l'un d'entre eux se produit, c'est-à-dire :

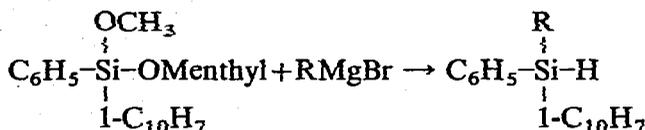


car nous avons ; (a) vérifié l'existence de l'étape (4), (b) observé l'intervention de l'étape (3) dès 100° lors de la préparation du bicyclohexyldichlorosilane par voie magnésienne à partir du cyclohexyltrichlorosilane (la description de cette réaction est développée dans la partie expérimentale).

- (iii). Les quantités de cyclohexène observées sont très supérieures à celles attendues dans l'hypothèse de Harvey et ses collaborateurs. Nous reviendrons sur cette constatation dans un prochain mémoire, lorsque nous aborderons l'étude du mécanisme.

II. Action réductrice des organomagnésiens sur des dérivés du type $R_nSi(OCH_3)_{4-n}$ ($n=1-3$).

L'action de composés organomagnésiens sur les organosilanes de type $R_nSi(OR')_{4-n}$ conduit le plus souvent à une alkylation dans les conditions normales. Le mode d'action conduisant à une réduction de la liaison Si-OR' a été beaucoup moins envisagé que celui de la réduction des liaisons Si-X des halogénosilanes. A notre connaissance, de telles réactions n'ont été décrites que pour des alkoxy-silanes optiquement actifs : par Sommer⁷ dans le cas de l'1-naphtylphénylméthylméthoxysilane et par Corriu^{9,10} qui a observé :



R = isopropyle, éthyle et n-propyle.

Il nous a semblé intéressant de prolonger l'étude de l'action non classique des organomagnésiens vis à vis des alcoxysilanes correspondants aux chlorosilanes que nous venons de considérer. Nous avons effectué ce travail dans le cas des méthoxysilanes ($\text{R}' = \text{CH}_3$) afin que la liaison Si-O qui nous intéresse soit le moins possible encombrée par les groupements fixés sur l'oxygène.

A. Étude expérimentale du phénomène de réduction sur des dérivés du type $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$

(1). Choix des groupements

(a). Pour le groupe organique du dérivé $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, nous avons choisi, en tenant compte des résultats observés avec RSiCl_3 , les groupements phényle et cyclohexyle.

(b). Pour le groupe organique des organomagnésiens, nous avons retenu les groupements cyclohexyle et tert-butyle qui présentent à la fois un effet stérique important et la présence d'un H en β du magnésium.

(2). Résultats de l'étude expérimentale

Pour assurer à notre travail une certaine homogénéité, nous avons conservé, comme conditions expérimentales, une température de 160° atteinte en deux heures et maintenue deux heures, le mélange des réactifs étant effectué dans les proportions suivantes : 10 moles d'organomagnésien pour 1 mole de triméthoxysilane. A température ordinaire, aucune réaction n'a lieu.

TABLEAU 4

ACTION COMPARÉE À 160° D'ORGANOMAGNÉSIENS ENCOMBRÉS SUR LES TRIMÉTHOXYPHÉNYL- ET -CYCLOHEXYLSILANES

Organo-magnésien	Trialkoxysilane			
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Rdt. (%)	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Rdt. (%)
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SiH}_2$	0	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SiH}_2$	0
	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{SiH}$	15	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SiH}$	40
	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}$	0	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}$	0
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiH}_2$	1	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiH}_2$	20
	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiH}$	70	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SiH}$	60
	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Si}$	0	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Si}$	0

L'étude analytique des différents milieux réactionnels a permis de réunir les résultats suivants (Tableau 4) en ce qui concerne les produits siliciés, les pourcentages étant exprimés par rapport au composé silicié mis à réagir.

(3). Commentaires

Les résultats rassemblés ci-dessus appellent quelques remarques :

(i). Les groupements choisis, aussi bien dans l'organomagnésien que dans le composé

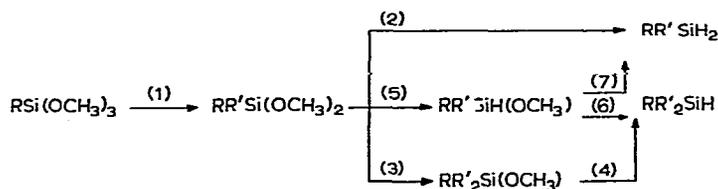
silicié sont suffisamment encombrants pour empêcher la possibilité d'une tétra-substitution. Les produits qui peuvent se former résultent alors d'une mono ou bi substitution et respectivement d'une bi ou monosubstitution ; ce qui correspond bien au cadre de réactions anormales que nous nous étions fixé.

- (ii). D'une façon générale, avec les composés que nous avons employés, le produit principal de la réaction est du type RR'_2SiH , c'est à dire que deux liaisons Si-O ont donné lieu à une substitution et la troisième a été réduite.
- (iii). Le rendement en dérivé RR'_2SiH est plus élevé dans le cas du chlorure de cyclohexylmagnésium que dans le cas du chlorure de tert-butylmagnésium. Ceci peut être rattaché au fait que le groupement cyclohexyle, moins encombrant que le groupement tert-butyle, est plus susceptible de donner lieu à une bisubstitution.
- (iv). Cependant, lorsque sous l'action du chlorure de tert-butyle, le composé RR'_2SiH est obtenu en faible quantité, cela n'est pas au profit du composé $RR'SiH_2$. La bi réduction ne semble pas en effet, intervenir d'une façon générale dans le type de réactions que nous envisageons.

B. Étude des différentes étapes de la réaction de réduction

(1). Rappel des différentes étapes

Le schéma des différentes étapes envisageables peut s'écrire, comme dans le cas des halogénosilanes :



La discussion qui a été faite précédemment pourrait être reprise. Cependant les réactions effectuées sur $RSi(OCH_3)_3$ ont rarement fait apparaître le composé $RR'SiH_2$. Pour essayer d'aider notre choix, des différentes étapes à retenir, nous avons envisagé de reprendre l'étude de ces réductions au niveau d'un composé du type $RR'Si(OCH_3)_2$.

(2). Étude comparée des réductions de $R_2Si(OCH_3)_2$

Les essais sur des composés de ce type ont été effectués dans les mêmes conditions thermiques en conservant dans les proportions du mélange initial un excès d'organomagnésien (9/1). Les groupes R identiques des diméthoxysilanes correspondront aux groupements phényle, cyclohexyle et n-butyle. Ceci, afin de disposer d'un ensemble de résultats variés susceptible de nous aider dans la compréhension du phénomène de réduction.

Dans aucun cas, nous n'avons observé le produit d'une tétra substitution. Les pourcentages de diméthoxysilane transformé en dérivé de mono ou de bi réduction sont rassemblés dans le Tableau 5 ci-dessous.

Nous constatons que d'une façon générale, 50 à 80% de diméthoxysilane a été transformé en produit de réduction. Cependant, aucune constante n'existe dans le rapport entre produit de mono et de bi réduction ; (a) ni lorsque un même organo-

TABLEAU 5

ÉTUDE COMPARÉE À 160° DE LA RÉDUCTION DE DIMÉTHOXYDIORGANOSILANES PAR ACTION DE COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS

Organo- magnésien	Dialcoxysilane		
	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OCH ₃) ₂ Rdt. (%)	(C ₆ H ₁₁) ₂ Si(OCH ₃) ₂ Rdt. (%)	(C ₄ H ₉) ₂ Si(OCH ₃) ₂ Rdt. (%)
t-C ₄ H ₉ MgCl	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ 26	(C ₆ H ₁₁) ₂ SiH ₂ 64	(C ₄ H ₉) ₂ SiH ₂ 50
	(C ₆ H ₅) ₂ (t-C ₄ H ₉)SiH 24	(C ₆ H ₁₁) ₂ (t-C ₄ H ₉)SiH 13	(C ₄ H ₉) ₂ (t-C ₄ H ₉)SiH 13
C ₆ H ₁₁ MgCl	(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂ 2	(C ₆ H ₁₁) ₂ SiH ₂ 25	(C ₄ H ₉) ₂ SiH ₂ 76
	(C ₆ H ₅) ₂ (C ₆ H ₁₁)SiH 76	(C ₆ H ₁₁) ₃ SiH 47	(C ₄ H ₉) ₂ (C ₆ H ₁₁)SiH 4

TABLEAU 6

ÉTUDE COMPARÉE À 160° DE LA RÉDUCTION DE MÉTHOXYTRIORGANOSILANES SOUS L'ACTION DE COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS

Organomagnésien	Rdt. du monoalcoxysilane (%)	
	(C ₆ H ₁₁) ₃ SiOCH ₃	(C ₄ H ₉) ₃ SiOCH ₃
t-C ₄ H ₉ MgCl	40	100
C ₆ H ₁₁ MgCl	0	80

magnésien agit sur plusieurs diméthoxysilanes, (b) ni lorsque pour un même diméthoxysilane on compare l'action de deux organomagnésiens.

Ces résultats ne permettent pas de déterminer, même de façon hypothétique, parmi les étapes possibles, celles qui sont le plus vraisemblablement suivies. Au contraire, il apparaît plutôt que les voies préférentielles dépendent de chaque cas particulier; l'orientation de la réaction est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels les facteurs d'ordre stérique et électronique doivent jouer un grand rôle.

(3). Étude comparée des réductions de R₃SiOCH₃

En opérant sur ces composés dans les conditions déjà définies, avec un excès d'organomagnésien (4 pour 1), nous avons noté les formations suivantes de composé R₃SiH (Tableau 6).

Ces résultats sont caractéristiques de l'étape (4). Celle-ci peut bien intervenir mais de façon très variable suivant les réactifs considérés. Ces données, d'une part confirment l'impossibilité de conclusions générales au sujet des étapes de réduction des polyméthoxysilanes, mais d'autre part, permettent de comparer l'aptitude réductrice du chlorure de tert-butylmagnésium à celle du chlorure de cyclohexylmagnésium. Nous observons aussi que la présence moins encombrante de trois groupements butyle au lieu de trois groupements cyclohexyle favorise la réaction de réduction. Nous retiendrons que celle-ci a lieu de façon quantitative lors de l'action du chlorure de tert-butylmagnésium sur le tributylméthoxysilane.

CONCLUSION

En conclusion, l'étude de l'action à température relativement élevée de certains composés organomagnésiens sur des chloro et méthoxysilanes a fait apparaître la généralité d'un phénomène de réduction. Toutefois, la proportion des deux produits de la réduction est variable suivant les réactifs considérés et le processus réactionnel est difficile à mettre en évidence étant donné les nombreuses étapes qui peuvent exister pour ces composés siliciés polyfonctionnels.

L'étude du mécanisme de la réduction d'une liaison Si-Cl ou Si-OCH₃ en liaison Si-H sous l'action d'un composé de Grignard nous semble devoir être abordée dans le cas plus simple d'un composé silicié monofonctionnel de la forme R₃SiX. La description d'un tel travail fera l'objet d'une prochaine publication.

PARTIE EXPERIMENTALE

"L'appareillage habituel" désignera un ballon de Grignard équipé d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'une agitation mécanique, le tout protégé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium.

I. Préparation des organochlorosilanes

Nous donnerons ici les procédés de préparation des composés que nous avons employés lorsque ceux-ci n'avaient pas été précédemment décrits ou lorsque nous avons effectué leur synthèse par voie originale.

(1). *Préparation des organotrichlorosilanes RSiCl₃*. Les organotrichlorosilanes utilisés ont été soit synthétisés par voie magnésienne à partir du tétrachlorure de silicium (cas de *i*-C₃H₇SiCl₃) soit à partir du trichlorosilane par addition sur un carbure éthylénique (cas de C₆H₁₁SiCl₃ et C₅H₉SiCl₃). Le phényltrichlorosilane est un produit commercial distillé avant utilisation.

(2). *Préparation du cyclohexyl(cyclohexylméthyl)dichlorosilane C₆H₁₁(C₆H₁₁-CH₂)SiCl₂*. Dans un appareillage habituel de 125 ml, on place 0.1 mole (21.75 g) de cyclohexyltrichlorosilane en solution dans son volume d'éther anhydre. On ajoute lentement 0.1 mole d'une solution dans l'éther de chlorure de cyclohexylméthylmagnésium et laisse le mélange au reflux pendant 2 h. Aucune réaction ne se produit (absence de précipité de chlorure de magnésium). On adapte alors au ballon un dispositif de concentration (réfrigérant descendant et récepteur) et porte le milieu réactionnel à 110°, température que l'on maintient 5 h. Le test de Gilman¹¹ étant négatif, on reprend alors le milieu réactionnel par 50 ml d'heptane et essore rapidement l'ensemble sur verre fritté. Après avoir chassé l'heptane du filtrat, on soumet le résidu à une distillation et isole deux fractions: (1), Éb. 45°/0.3 mm; 1.4 g (cyclohexyltrichlorosilane n'ayant pas réagi); (2), Éb. 125°/0.3 mm, 14 g.

Cette fraction correspond au cyclohexyl(cyclohexylméthyl)dichlorosilane (rdt. 53%) qui présente les caractéristiques suivantes: Éb. 125°/0.3 mm; *n*_D²⁰ 1.4983; *d*₄²⁰ 1.0648. (Trouvé: Cl, 24.00; Si, 10.17. C₁₃H₂₄Cl₂Si calc.: Cl, 25.45; Si, 10.03%.)

(3). *Préparation du (cyclohexylméthyl)trichlorosilane C₆H₁₁CH₂SiCl₃*. Ce composé, non décrit jusqu'ici à notre connaissance, a été préparé par action du chlorure de (cyclohexylméthyl)magnésium sur le tétrachlorure de silicium. Cette réaction a été décrite dans une précédente publication¹.

(4). *Préparation du cyclohexylcyclohexyloxydichlorosilane* $C_6H_{11}(C_6H_{11}O)-SiCl_2$. Dans un appareillage habituel de 250 ml, on place 38.5 g (0.177 mole) de cyclohexyltrichlorosilane et 10.7 g (0.09 mole) de *N,N*-diméthylaniline en solution dans 50 ml de tétrahydrofurane anhydre. L'ensemble étant porté au reflux, on fait tomber lentement 8.9 g (0.09 mole) de cyclohexanol en solution dans 50 ml de tétrahydrofurane anhydre. Après addition totale, on laisse le mélange réactionnel une heure et demi au reflux. Puis on essore sur verre fritté le précipité de chlorhydrate de *N,N*-diméthylaniline; le filtrat est concentré (élimination du tétrahydrofurane) puis soumis à une distillation; on isole deux fractions; (1), Éb. 91–93°/35 mm, 12 g (cyclohexyltrichlorosilane en excès) (2), Éb. 100–101°/0.05 mm, 18 g.

La fraction (2) est identifiée au cyclohexylcyclohexyloxydichlorosilane (rdt. 72%). Ce composé, jamais isolé à notre connaissance, présente les caractéristiques suivantes: Éb. 100–101°/0.05 mm; n_D^{20} 1.4828; d_4^{20} 1.1070. (Trouvé: C, 50.56; H, 7.92; Cl, 25.22; Si, 9.87. $C_{12}H_{22}Cl_2OSi$ calc.: C, 51.24; H, 7.83; Cl, 25.27; Si, 9.96%.)

Le spectre infrarouge présente à 1075 cm^{-1} une forte bande caractéristique de la vibration $\nu_a(SiOC)$.

(5). *Préparation du dicyclohexyldichlorosilane* $(C_6H_{11})_2SiCl_2$. Dans un appareillage habituel de 500 ml maintenu en atmosphère d'hélium, on place 0.5 mole d'une solution étherée de chlorure de cyclohexylmagnésium préalablement filtrée. Puis, on ajoute en 15 min à température ambiante 0.25 mole (54 g) de cyclohexyltrichlorosilane en solution dans son volume d'éther anhydre. Après addition, on porte au reflux 3 h; le mélange réactionnel reste limpide; la substitution n'a donc pas commencé. On adapte alors au ballon de Grignard un ensemble (réfrigérant descendant et récepteur) permettant la distillation et la collection des vapeurs d'éther, concentre le milieu réactionnel jusqu'à 160° et maintient cette température 3 h. Une prise d'essai du mélange permet d'isoler après hydrolyse des cristaux de dicyclohexylsilanediol: F. 163°^{2,12,13}. Par ailleurs un test de Gilman positif prouve que la substitution n'a pas été complète. Cependant, afin de s'affranchir des phénomènes de réduction qui interviennent à plus haute température, on arrête la réaction à ce stade; le milieu réactionnel est extrait au Kumagawa par de l'éther de pétrole léger séché sur sodium. La solution d'extraction est distillée. Après élimination des fractions légères, on récupère trois fractions: (1), Éb. 50°/25 mm, 3 g; (2), Éb. 94–96°/25 mm, 12 g; (3), Éb. 125°/2 mm, 18 g; (4), Résidu.

La fraction (1) est du chlorure de cyclohexyle et la fraction (2) du cyclohexyltrichlorosilane (22%) qui n'a pas réagi. La fraction (3) est du bicyclohexyldichlorosilane (rdt. 27%) identifié par ses constantes physiques en accord avec celles de la littérature^{14,15}: Éb. 125°/2 mm; n_D^{20} 1.5030; d_4^{20} 1.0921. (Trouvé: C, 54.32; H, 8.44; Cl, 26.3; Si, 10.50. $C_{12}H_{22}Cl_2Si$ calc.: C, 54.34; H, 8.30; Cl, 26.7; Si, 10.56%.)

La fraction (4) non distillée est reprise par du benzène anhydre. Par addition d'acide acétique, il précipite 14 g de tricyclohexylchlorosilane brut. Après une nouvelle cristallisation, on obtient 9.6 g (12%) de ce produit pur F. 105°, en accord avec la littérature⁶.

(6). *Préparation du bicyclohexylmonochlorosilane* $(C_6H_{11})_2SiHCl$. Ce produit n'avait jamais été préparé auparavant. Son obtention, réduction par voie magnésienne du tétrachlorure de silicium a été développée dans une précédente publication¹.

(7). *Préparation du tricyclohexylmonochlorosilane* $(C_6H_{11})_3SiCl$. La synthèse de ce produit par voie magnésienne n'est guère intéressante; en effet, la fixation par

cette méthode de trois groupes cyclohexyles sur un atome de silicium réclame, quel que soit le produit de départ (SiCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$ en particulier), un effet thermique important qui est à l'origine de réactions secondaires de réduction. La littérature préconise l'action du cyclohexyllithium sur le tétrachlorure de silicium⁶.

Cependant, comme nous disposons de quantités importantes de tricyclohexylsilane, nous avons réalisé la chloration directe de la liaison Si-H^{16} par l'éther chlorométhyle ou par le chlorure de sulfuryle. Chacune de ces méthodes s'est avérée très intéressante et a conduit au tricyclohexylchlorosilane avec un bon rendement.

(a). *Méthode à partir de l'éther chlorométhyle.* Par action de 12 g (0.144 mole) d'éther chlorométhyle sur 10 g (0.036 mole) de tricyclohexylsilane, on obtient 9 g de tricyclohexylchlorosilane recristallisé: F. 102–103°, rdt. 80%. (Trouvé: C, 68.83; H, 10.47; Cl, 11.31; Si, 8.89. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{ClSi}$ calc.: C, 69.12; H, 10.56; Cl, 11.36; Si, 8.96%.)

Le tricyclohexylchlorosilane préparé par cette méthode présente le même point de fusion que celui indiqué dans la littérature⁶.

(b). *Méthode à partir du chlorure de sulfuryle.* Par action de 15.5 g (0.11 mole) de chlorure de sulfuryle sur 19.5 g (0.070 mole) de tricyclohexylsilane, on obtient 18 g de tricyclohexylchlorosilane recristallisé: F. 102–103°, rdt. 82%.

II. Préparation des organométhoxysilanes

D'une façon générale, les organométhoxysilanes ont été synthétisés à partir des organochlorosilanes correspondants par action d'un excès de méthanol en présence d'une amine¹⁷. Nous décrivons ci-dessous la réaction de ce type qui conduit à la formation de tricyclohexylméthoxysilane, composé qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été isolé.

(1). *Préparation du tricyclohexylméthoxysilane (C_6H_{11})₃SiOCH₃.* Ce produit a été préparé par méthanolyse du tricyclohexylchlorosilane. Dans un appareillage habituel de 500 ml, on place 33 g (0.1 mole) de tricyclohexylchlorosilane en solution dans 70 ml d'heptane. Puis on ajoute lentement une solution de 20 g (0.65 mole) de méthanol et 15 g (0.2 mole) de triéthylamine dans 150 ml d'heptane. Après addition le mélange réactionnel est laissé 10 h au reflux, puis on essore sur verre fritté le précipité de chlorhydrate de triéthylamine. Le filtrat est concentré puis distillé; on sépare deux fractions (après avoir éliminé le méthanol puis la triéthylamine qui étaient en excès): (1), Éb. 140°/0.8 mm, 5 g; (2), Éb. 155°/0.8 mm, 21 g.

La fraction (1) est du tricyclohexylchlorosilane souillé de produits plus légers. La fraction (2) est un liquide visqueux: n_D^{20} 1.508; d_4^{20} 0.979.

Par cristallisation à l'aide du couple de solvants benzène/acide acétique, on isole des cristaux blancs F. 175° de tricyclohexylméthoxysilane. (Trouvé: C, 73.50; H, 11.42; O, 5.88; Si, 9.2. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{OSi}$ calc.: C, 74.00; H, 11.69; O, 5.20; Si, 9.09%.)

Le spectre infrarouge de ce composé présente à 1100 cm^{-1} une forte bande, caractéristique de la vibration $\nu_a(\text{SiOC})$.

III. Action de composés organomagnésiens sur divers organochlorosilanes

Dans un ballon de Grignard équipé d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un ensemble permettant la collection des vapeurs (réfrigérant descendant et rectificateur refroidi), protégés de l'humidité et sous atmosphère d'hélium, on place l'organotrichlorosilane. On ajoute ensuite la solution étherée d'organomagnésiens

préalablement filtrée (proportion : 10 moles d'organomagnésien par mole d'organotrichlorosilane) et l'on porte lentement en 2 h à la température de 160° que l'on maintient pendant 2 h. Le milieu réactionnel prend une consistance pâteuse tandis que distillent les composés volatils. Après refroidissement, on reprend par de l'éther avant d'hydrolyser à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10%. On procède alors à une décantation et la phase étherée est séchée. Puis un fractionnement par distillation est enfin réalisé.

(1). *Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le phényltrichlorosilane.* A partir de 8.75 g (0.041 mole) de phényltrichlorosilane et 0.4 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium, nous avons obtenu quatre fractions : (1), Éb. 35–84°/763 mm ; (2), Éb. 38–40°/0.2 mm, 1.2 g ; (3), Éb. 71°/0.2 mm, 1.1 g ; (4), Éb. 131°/0.1 mm, 8.0 g ; Résidu, 1.3 g.

Par distillation au moyen d'une colonne à bande tournante de la fraction (1), on sépare de l'éther un mélange cyclohexane/cyclohexène (9/12 g) dont l'analyse a été effectuée par chromatographie en phase vapeur ; la fraction (2) est identifiée à du cyclohexanol ; la fraction (3) à du bicyclohexyle ; la fraction (4) est constituée de phénylbicyclohexylsilane $C_6H_5(C_6H_{11})_2SiH$ (rdt. 70%) dont les constantes physiques : n_D^{20} 1.5409 ; d_4^{20} 0.9672 ; sont en accord avec celles données par Harvey et ses collaborateurs⁴.

Le spectre infrarouge du phénylbicyclohexylsilane présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur Si–H : $\nu(Si-H)$ 2100, $\gamma(Si-H)$ 803, $\delta(Si-H)$ 789 cm^{-1} .

(2). *Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le cyclohexyltrichlorosilane.* A partir de 13 g (0.06 mole) de cyclohexyltrichlorosilane et 0.6 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium, nous avons obtenu 5 fractions : (1), Éb. 35–84°/758 mm ; (2), Éb. 40–41°/0.7 mm, 1.6 g ; (3), Éb. 71–72°/0.7 mm, 1.3 g ; (4), Éb. 83–84°/0.7 mm, 1.3 g ; (5), Éb. 150–151°/0.7 mm, 11.3 g ; Résidu, 3.2 g.

Comme dans l'opération précédente, la fraction (1) est constituée d'éther et d'un mélange cyclohexane/cyclohexène (13/18 g) : la fraction (2) est du cyclohexanol ; la fraction (3) est du bicyclohexyle ; la fraction (4) est identifiée au bicyclohexylsilane $(C_6H_{11})_2SiH_2$ (rdt. 11%) dont les constantes physiques sont sensiblement différentes de celles données dans la littérature¹⁸ : Éb. 83–84°/0.7 mm ; n_D^{20} 1.4890 ; d_4^{20} 0.8830. (Trouvé : C, 73.78 ; H, 12.60 ; Si, 14.36. $C_{12}H_{24}Si$ calc. : C, 73.47 ; H, 12.24 ; Si, 14.28%.)

Son spectre infrarouge est directement superposable à celui d'un échantillon de référence que nous avons préparé par réduction du bicyclohexyldichlorosilane par l'hydrure d'aluminium et de lithium. On note en particulier les bandes de vibrations caractéristiques du vibreur SiH_2 : $\nu(SiH_2)$ 2107 ; $\gamma(SiH_2)$ 934 cm^{-1} .

La fraction (5) est du tricyclohexylsilane (rdt. 62%) dont les constantes physiques sont celles déjà décrites^{6,19} : Éb. 150–151°/0.7 mm ; n_D^{21} 1.5151 ; d_4^{21} 0.9516. (Trouvé : C, 76.69 ; H, 12.24 ; Si, 10.30. $C_{18}H_{34}Si$ calc. : C, 77.69 ; H, 12.23 ; Si, 10.37%.)

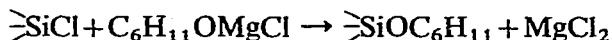
Le spectre infrarouge du tricyclohexylsilane révèle les trois bandes caractéristiques du vibreur Si–H : $\nu(Si-H)$ 2081 ; $\gamma(Si-H)$ 802, $\delta(Si-H)$ 790 cm^{-1} .

Le résidu de distillation (3.2 g) est dissous dans un mélange pentane/acétone ; par cristallisation, il vient 2.3 g (rdt. 10%) d'un solide blanc F. 209° identifié au tricyclohexylcyclohexyloxysilane $(C_6H_{11})_3SiOC_6H_{11}$. (Trouvé : C, 76.14 ; H, 11.73 ; Si, 7.48. $C_{24}H_{44}SiO$ calc. : C, 76.59 ; H, 11.70 ; Si, 7.44%.)

Le spectre infrarouge du tricyclohexylcyclohexyloxysilane en solution dans

le tétrachlorure de carbone, présente en particulier vers 1095 cm^{-1} la bande d'absorption caractéristique de la vibration $\nu_a(\text{SiOC})$.

Son point de fusion est légèrement supérieur à celui donné dans la littérature^{12,20}; cependant nous avons recoupé chimiquement la structure de ce produit en le comparant au composé obtenu lors de l'action qui sera décrite plus loin, du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le cyclohexylcyclohexyloxydichlorosilane. Son origine est la réaction entre un liaison Si-Cl et le produit d'oxydation fortuite de l'organomagnésien²¹:



(3). *Action du chlorure de cyclopentylmagnésium sur le cyclopentyltrichlorosilane.* A partir de 10.2 g (0.05 mole) de cyclopentyltrichlorosilane et 0.5 mole de chlorure de cyclopentylmagnésium, nous avons obtenu par distillation quatre fractions: (1), Éb. $35\text{--}50^\circ/760\text{ mm}$; (2), Éb. $47^\circ/30\text{ mm}$, 1.5 g; (3), Éb. $88\text{--}130^\circ/30\text{ mm}$, 1 g; (4), Éb. $123^\circ/0.05\text{ mm}$, 7.5 g; Résidu, 0.8 g.

La fraction (1) est constituée d'éther et d'un mélange cyclopentane/cyclopentène (8/10.5 g) dont l'analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse: la fraction (2) est du cyclopentanol; la fraction (3) est un mélange de trois composés qui ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse: bicyclopentyle $(\text{C}_5\text{H}_9)_2$, dicyclopentylsilane $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{SiH}_2$ et tricyclopentylsilane $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{SiH}$.

Le spectre infrarouge de ce mélange présente les bandes d'absorption caractéristiques des vibreurs SiH_2 et SiH des bicyclopentylsilane et tricyclopentylsilane décrits ci-dessous.

L'attribution des pics de chromatographie et des bandes d'absorption infrarouge a été réalisée par référence aux composés purs. La préparation du dicyclopentylsilane non décrit jusqu'ici dans la littérature est indiquée à la fin de cette partie expérimentale. Le tricyclopentylsilane $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{SiH}$ a été isolé pur dans la fraction (4) étudiée ci-dessous.

La fraction (4) est identifiée au tricyclopentylsilane (rdt. 63%). Ce composé, isolé à notre connaissance pour la première fois, présente les caractéristiques physiques suivantes: Éb. $123^\circ/0.05\text{ mm}$; n_D^{20} 1.5054; d_4^{20} 0.9324. (Trouvé: C, 75.43; H, 11.73; Si, 11.93. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Si}$ calc.: C, 76.27; H, 11.86; Si, 11.86%.)

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption du vibreur Si-H: $\nu(\text{Si-H})$ vers 2081, $\gamma(\text{Si-H})$ 801, $\delta(\text{Si-H})$ 787 cm^{-1} .

(4). *Action du chlorure d'isopropylmagnésium sur l'isopropyltrichlorosilane.* A partir de 10 g (0.056 mole) d'isopropyltrichlorosilane et (0.56 mole) de chlorure d'isopropylmagnésium, nous avons recueilli, d'une part en cours d'expérience sur une cuve à eau un mélange gazeux, et d'autre part après hydrolyse et extraction du milieu réactionnel, trois fractions par distillation.

(a). *Étude du mélange gazeux recueilli en cours d'expérience.* Une analyse par chromatographie en phase gazeuse et un dosage de carbure éthylénique à l'appareil d'Orsat montrent qu'il s'agit de propane et propène dans les volumes respectifs de 300 ml et de 3000 ml.

(b). *Étude des fractions de distillation.* Fraction (1), Éb. $69^\circ/35\text{ mm}$, 4.6 g; (2), Éb. $69\text{--}118^\circ/35\text{ mm}$, 0.7 g; (3), Éb. $122^\circ/35\text{ mm}$, 2.1 g.

La fraction (1) est identifiée au trisopropylsilane (rdt. 52%) dont les constantes

physiques sont en accord avec celles de la littérature⁸: Éb. 69°/35 mm; n_D^{20} 1.4354; d_4^{20} 0.7726. (Trouvé: C, 68.67; H, 13.83; Si, 17.60. $C_9H_{22}Si$ calc.: C, 68.35; H, 13.92; Si, 17.72%.)

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption du vibrateur Si-H: $\nu(\text{Si-H})$ 2084, $\gamma(\text{Si-H})$ 800, $\delta(\text{Si-H})$ 783 cm^{-1} .

La fraction (2) est un mélange de triisopropylsilane et du constituant de la fraction (3).

La fraction (3) présente dans son spectre infrarouge, la bande $\nu(\text{Si-H})$ caractéristique du triisopropylsilane. Nous avons donc purifié cette fraction par chromatographie en phase gazeuse préparative. Nous avons ainsi recueilli 1.8 g (rdt. 19%) d'un liquide dont les constantes physiques sont: Éb. 122°/35 mm; n_D^{20} 1.4429; d_4^{20} 0.7958. (Trouvé: C, 72.00; H, 14.00; Si, 14.00. $(C_3H_7)_4Si$ calc.: C, 71.71; H, 14.11; Si, 14.15%.)

Son spectre infrarouge présente une série de bandes d'absorption caractéristiques: (a) d'une part, des différentes vibrations du groupe isopropyle lié au silicium (1460, 1385-1365, 1235, 1065, 1000, 910, 885 cm^{-1}); (b) d'autre part, des différentes vibrations du groupe n-propyle lié au silicium (1460, 1410, 1375, 1330, 1210-1200, 1065, 1000, 875 cm^{-1}).

Nous avons vérifié que l'isopropyltrichlorosilane et le chlorure d'isopropyle utilisé pour la préparation du réactif de Grignard présentaient des spectres infrarouges en accord uniquement avec le groupement isopropyle. Il s'agit par conséquent d'une isomérisation isopropyle-n-propyle en course de réaction.

Différents tests par chromatographie en phase gazeuse sur ce produit laissant chaque fois apparaître un seul pic, il est logique de penser qu'il ne s'agit pas d'un mélange, mais d'un corps pur de structure $(n-C_3H_7)_nSi(i-C_3H_7)_{4-n}$ avec $n=1-3$ ^{22,23}. Aucun des composés intermédiaires $n=1, 2$ et 3 n'étant décrits, nous avons dû préparer deux d'entre eux pour recoupement de structure: le diisopropyl-n-propylsilane et le tri-n-propylisopropylsilane, dont le procédé de synthèse sera développé à la fin de cette partie expérimentale. La comparaison des constantes physiques et des spectres infrarouges du tri-n-propylisopropylsilane et du produit isolé à partir de la fraction (3), laisse apparaître une très bonne concordance. La formation de ce composé peut s'expliquer grâce à l'intervention de processus radicalaires secondaires, lors de la décomposition thermique du chlorure d'isopropyl magnésium²⁴.

(5). *Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le cyclohexylméthyltrichlorosilane.* A partir de 7.5 g (0.032 mole) de cyclohexylméthyltrichlorosilane et 0.32 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium, nous avons obtenu trois fractions: (1), Éb. 40°/0.5 mm, 0.8 g; (2), Éb. 94°/0.5 mm, 0.5 g; (3), Éb. 168°/0.5 mm, 6.5 g; Résidu, 1.1 g.

La fraction (1) est du cyclohexanol. La fraction (2) bien qu'ayant distillé à température constante correspond à un mélange de deux composés qui ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse: (a) bicyclohexyle $(C_6H_{11})_2$ (40% du mélange); (b) cyclohexyl(cyclohexylméthyl)silane $C_6H_{11}(C_6H_{11}CH_2)SiH_2$ (60% du mélange) rdt. 4%.

Par ailleurs le spectre infrarouge de ce mélange présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibrateur SiH_2 du cyclohexyl(cyclohexylméthyl)silane dont la préparation est indiquée à la fin de cette partie expérimentale.

La fraction (3) est identifiée au bicyclohexyl(cyclohexylméthyl)silane $(C_6H_{11})_2(C_6H_{11}CH_2)SiH$ (rdt. 69%). Ce composé isolé, à notre connaissance, pour la première

fois présente les caractéristiques physiques suivantes : Éb. $168^{\circ}/0.5$ mm ; n_D^{20} 1.5088 ; d_4^{20} 0.9380. (Trouvé : C, 77.83 ; H, 12.12 ; Si, 9.65. $C_{19}H_{36}Si$ calc. : C, 78.08 ; H, 12.33 ; Si, 9.58%.)

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption du vibreur Si-H : $\nu(\text{Si-H})$ 2089, $\gamma(\text{Si-H})$ 798 cm^{-1} .

(6). *Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le cyclohexylcyclohexyloxydichlorosilane.* A partir de 8 g (0.028 mole) de cyclohexyl(cyclohexyloxy)dichlorosilane et 0.25 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium, nous avons obtenu un résidu solide qui, après lavage à l'acétone, présente un point de fusion : F. 200° (8.2 g de produit brut). La recristallisation de 3.6 g du produit brut dans un mélange acétone/éther conduit à 3 g de tricyclohexyl(cyclohexyloxy)silane (C_6H_{11})₃SiOC₆H₁₁ : F. 208° (rdt. 80%).

Son spectre infrarouge en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone est directement superposable à celui de l'échantillon décrit précédemment et présente en particulier vers 1095 cm^{-1} la bande d'absorption caractéristique de la vibration $\nu_a(\text{SiOC})$.

IV. Action d'organomagnésiens sur divers organométhoxysilanes

Nous avons envisagé l'étude de ces réactions sous l'aspect de la réduction des organométhoxysilanes par voie magnésienne. Dans tous les cas, nous avons seulement recherché les produits de réduction en nous assurant qu'il n'y avait pas de dérivé d'alkylation classique. Nous avons opéré de la façon suivante : après chauffage à 160° pendant 2 h puis refroidissement et hydrolyse du milieu réactionnel, nous avons distillé les produits légers sans les caractériser, puis nous avons isolé les produits siliciés dans une fraction plus lourde. Dans cette fraction, nous avons identifié et dosé chacun des constituants par chromatographie en phase vapeur.

V. Préparation de composés nécessaires pour des identifications

Nous rapportons ici les détails expérimentaux de la préparation du bicyclopentylsilane, du diisopropyldi-n-propylsilane et du tri-n-propylisopropylsilane qui, à notre connaissance, n'avaient pas été décrits.

(1). *Préparation du bicyclopentylsilane.* Dans un appareillage habituel, on place 0.50 g (0.013 mole) d'hydrure d'aluminium et de lithium en suspension dans 20 ml d'éther anhydre. On verse lentement 5.3 g (0.026 mole) de bicyclopentylmonochlorosilane (C_5H_9)₂SiHCl dans 10 ml d'éther anhydre en maintenant le reflux. Ce produit, isolé pour la première fois, a été décrit dans la publication précédente¹. Après addition, on laisse une heure et demi au reflux. On hydrolyse alors lentement à l'aide d'une solution chlorhydrique à 10%, puis extrait l'ensemble à l'éther. La phase étherée est lavée jusqu'à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium. On distille l'éther puis recueille le bicyclopentylsilane (3.7 g, rdt. 84%) dont les constantes physiques sont : Éb. $118^{\circ}/35$ mm ; n_D^{20} 1.4815 ; d_4^{20} 0.8765. (Trouvé : C, 71.59 ; H, 12.09 ; Si, 16.70. $C_{10}H_{20}Si$ calc. : C, 71.43 ; H, 11.90 ; Si, 16.66%.)

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH₂ : $\nu(\text{SiH}_2)$ 2113 ; $\gamma(\text{SiH}_2)$ 937 cm^{-1} .

(2). *Préparation du diisopropyldi-n-propylsilane.* Ce produit a été préparé par action du chlorure de n-propylmagnésium (0.2 mole) sur 9.2 g de diisopropyldichlorosilane (0.05 mole) à 120° pendant une heure et demi. Après hydrolyse et extraction,

on récupère 3.9 g (rdt. 39%) de diisopropyldi-n-propylsilane. Ce composé présente les caractéristiques physiques suivantes: Éb. 118°/35 mm; n_D^{20} 1.4453; d_4^{20} 0.8021. (Trouvé: C, 71.50; H, 14.25; Si, 14.11. $C_{12}H_{28}Si$ calc.: C, 72.00; H, 14.00; Si, 14.00%.)

(3). *Préparation du tri-n-propylisopropylsilane.* Ce produit a été préparé par action du chlorure de n-propylmagnésium (0.35 mole) sur 10 g (0.056 mole) d'isopropyltrichlorosilane à 120° pendant une heure et demi. Après hydrolyse et extraction, on récupère 4 g (rdt. 35%) de tri-n-propylisopropylsilane, dont les caractéristiques physiques sont les suivantes: Éb. 110°/25 mm; n_D^{20} 1.4421; d_4^{20} 0.7962. (Trouvé: C, 71.20; H, 14.00; Si, 13.89. $C_{12}H_{28}Si$ calc.: C, 72.00; H, 14.00; Si, 14.00%.)

(4). *Préparation du cyclohexyl(cyclohexylméthyl)silane $C_6H_{11}(C_6H_{11}CH_2)SiH_2$.* Dans un appareillage habituel, on place 1 g (0.026 mole) d'hydrure d'aluminium et de lithium en suspension dans 30 ml d'éther anhydre. On verse lentement une solution de 6.1 g (0.022 mole) de cyclohexyl(cyclohexylméthyl)dichlorosilane dans 5 ml d'éther anhydre en maintenant le reflux. Après addition, on maintient trois heures au reflux. On hydrolyse alors lentement à l'aide d'une solution sulfurique à 10% puis extrait l'ensemble à l'éther. La phase étherée est lavée jusqu'à neutralité, puis séchée sur sulfate de sodium. On distille l'éther puis recueille le cyclohexyl(cyclohexylméthyl)silane (2.8 g) rdt. 60% dont les constantes physiques sont: Éb. 96°/0.5 mm; n_D^{20} 1.4880; d_4^{20} 0.8942. (Trouvé: C, 74.83; H, 12.66; Si, 13.38. $C_{13}H_{26}Si$ calc.: C, 74.28; H, 12.38; Si, 13.33%.)

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur SiH_2 : $\nu(SiH_2)$ 2118, $\gamma(SiH_2)$ 942 cm^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. METRAS, J. C. LAHOURNERE ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 41.
- 2 N. W. CUSA ET F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, (1933) 1040.
- 3 A. G. BROOK ET S. WOLFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1431.
- 4 M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL ET J. S. PEAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2762.
- 5 A. D. PETROV ET T. I. CHERNYSHEVA, *Izv. Akad. Nauk SSR*, (1951) 820; *Chem. Abstr.*, 46 (1952) 7556.
- 6 W. H. NEBERGALL ET O. H. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4022.
- 7 L. H. SOMMER ET G. A. PARKER, travaux non publiés; voir L. H. SOMMER, *Stéréochimie Mécanisme and Silicon*, McGraw Hill, 1963, pp. 49-51.
- 8 H. GILMAN ET R. N. CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1499.
- 9 R. CORRIU, G. LANNEAU ET G. ROYO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 458.
- 10 R. CORRIU ET G. LANNEAU, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 165.
- 11 H. GILMAN ET F. SCHULZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 12 C. EABORN, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2840.
- 13 N. W. CUSA ET F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, (1932) 2205.
- 14 K. W. PALMER ET F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, (1930) 1020.
- 15 S. B. SPECK, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1689.
- 16 C. FRITSCH, Thèse 3^e cycle, Bordeaux, 1960.
- 17 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1958, p. 288.
- 18 R. WEST ET E. G. ROCHOW, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 203.
- 19 J. W. JENKINS ET H. W. POST, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 552.
- 20 M. TAKAKUSA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36 (1963) 287; *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 2848a.
- 21 G. R. WILSON, A. G. SMITH ET F. C. FERRIS, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1717.
- 22 A. D. PETROV ET T. I. CHERNYSHEVA, *Zh. obshch. Khim.*, 24 (1954) 1189; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 12276c.
- 23 A. D. PETROV ET E. A. CHERNYSHEV, *Trudy Vses. Sov. Khim. i Pererabotke Nefii*, 1951, *Akad. Nauk Azerb. SSR*, (1953) 39; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 8095f.
- 24 L. I. ZAKHARKIN, O. YU. OKHLOBYSTIN ET B. N. STRUNIN, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 349.