

PROBLÈME DE L'ION SILICONIUM III. HYDROLYSE ET ALCOOLYSE DES CHLOROSILANES

ROBERT CORRIU ET MONIQUE LEARD

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, 86-Poitiers (France)

(Reçu le 15 juillet 1968)

SUMMARY

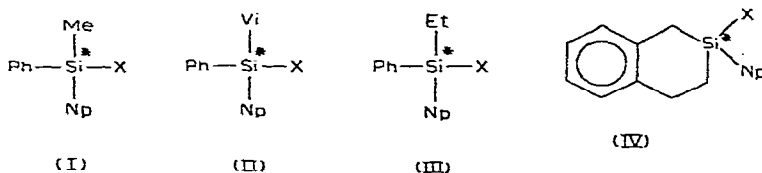
The hydrolysis and alcoholysis of chlorosilanes are studied. Sommer observed that these reactions were stereospecific with special operative conditions. In conventional conditions, they proceed with complete racemisation. However, our results show that the substitution is stereospecific. The products of the reaction are racemised afterwards. The mechanism is discussed.

RÉSUMÉ

Les réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse des chlorosilanes ont été étudiées. Sommer a observé que ces deux réactions sont stéréospécifiques dans des conditions expérimentales particulières. Cependant, dans des conditions normales, elles s'accompagnent d'une racémisation totale. Toutefois les résultats montrent que la réaction de substitution est elle-même stéréospécifique. La racémisation intervient au niveau des produits formés.

INTRODUCTION

Le mécanisme et la stéréochimie des réactions de substitution au niveau d'un atome de silicium ont été particulièrement étudiées par Sommer et ses collaborateurs avec les méthylphénylnaphtylsilanes (I) et différents composés¹⁻¹⁰. De notre côté, nous avons essayé d'étendre cette étude à d'autres modèles: les vinyl- et éthylphénylnaphtylsilanes (II) et (III)^{11,12}, et les 2-(1-naphtyl)-1,2,3,4-tetrahydro-2-silanaphthalènes (IV)¹³.



Np = 1-naphtyle ; Vi = vinylic

Dans tous les cas, il a été possible d'observer que les réactions de substitution nucléophile sur l'atome Si, possèdent un degré de stéréospécificité très élevé. Dans le

cadre d'une étude sur le mécanisme de ces réactions, nous nous sommes particulièrement intéressés au problème du cation siliconium R_3Si^+ (réf. 12 et 14). Il nous a donc semblé important d'approfondir les résultats obtenus dans l'hydrolyse et l'alcoolyse des chlorosilanes, puisque ce type de réaction se prête bien aux mécanismes faisant intervenir des carbocations.

Les auteurs précédents ont montré que ces deux réactions sont stéréospécifiques^{2,3}. Il est toutefois nécessaire de souligner les conditions expérimentales très particulières utilisées. Ainsi l'hydrolyse se fait dans un milieu hétérogène composé d'éther et d'eau glacée. Quant à l'alcoolyse, elle est effectuée soit par l'intermédiaire de l'alcoolate de potassium (tert-butanol), soit par substitution directe avec l'alcool (méthanol, cyclohexanol) en présence d'une amine. Le rôle de celle-ci consiste à fixer l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction. Il nous a semblé nécessaire d'étudier ces réactions dans des conditions normales de solvolysse (milieu homogène pour l'hydrolyse, absence de base pour l'alcoolyse) afin de savoir si les stéréospécificités observées sont dues aux conditions particulières de l'expérience, ou bien si elles sont caractéristiques des réactions de substitution nucléophile effectuées sur l'atome Si. Il est en effet possible de se demander dans quelle mesure un ion siliconium R_3Si^+ peut intervenir comme intermédiaire dans des réactions de solvolysse des chlorosilanes. Car si la solvolysse conduisait normalement à des produits de substitution racémiques, il y aurait là une bonne indication en faveur de l'intervention d'ions siliconium au cours des réactions. Dans un précédent travail, nous avons montré que la racémisation des chlorosilanes provoquée par les solvants et n'impliquant pas de substitution, s'effectuait par un processus d'extension de coordination de préférence à un processus par ion R_3Si^+ (réf. 14). Il nous a donc semblé très intéressant d'approfondir le cas des réactions de substitution effectuées dans des solvants hydroxylés, dans lesquels la racémisation peut intervenir en même temps que la substitution¹².

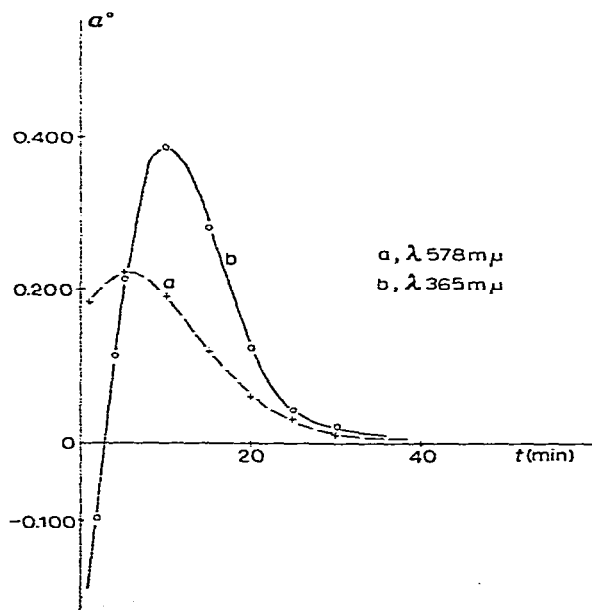


Fig. 1. Racémisation de $(+)-R_3SiCl$ dans l'éther avec 5% de méthanol.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons étudié le comportement du méthylphénylnaphtylchlorosilane R_3Si^*Cl (I) en présence d'eau dans le dioxanne, et en présence d'alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, tert-butanol), à différentes concentrations, dans le benzène, l'éther et le dioxanne comme solvants.

Dans ces conditions, les réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse des chlorosilanes semblent ne pas être stéréospécifiques et s'accompagnent d'une racémisation totale. Dans chacun des cas cités, nous avons suivi en fonction du temps, d'une part la variation du pouvoir rotatoire du milieu, et d'autre part le degré de substitution. Celui-ci est déterminé par dosage de l'acide chlorhydrique formé à l'aide d'une amine tertiaire.

Nous observons tout d'abord une augmentation rapide de la rotation des milieux jusqu'à une valeur maximum (Fig. 1-a). Cette rotation diminue ensuite jusqu'à devenir nulle en fin de réaction (ceci pour une longueur d'onde λ 578 $m\mu$). Si cette même variation est suivie dans le proche UV (λ 365 $m\mu$), on observe même une inversion très rapide du signe de rotation (Fig. 1-b); celle-ci augmente ensuite jusqu'à un maximum généralement élevé, et finalement s'annule comme dans le cas précédent.

Comme nous le développerons par la suite, il est permis de penser que cette inversion et cette augmentation du pouvoir rotatoire correspondent à la formation stéréospécifique du silanol R_3SiOH (ou des alcoxysilanes R_3SiOR') avec inversion de la configuration. En effet, le chlorosilane R_3Si^*Cl et les composés R_3Si^*OH ou R_3Si^*OR' de configuration opposée, possèdent un pouvoir rotatoire de même signe pour une longueur d'onde dans le visible (λ 578 $m\mu$), mais de signe opposé dans l'UV (λ 365 $m\mu$). La courbe de dispersion rotatoire de ces deux types de produits est représentée dans la Fig. 2 (réf. 2).

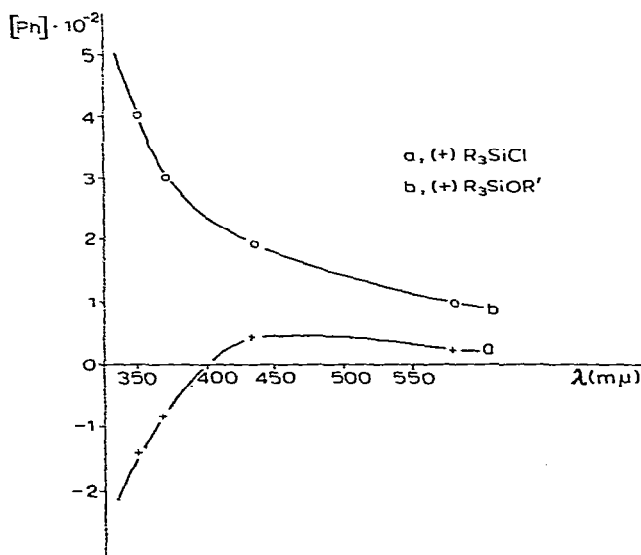


Fig. 2. Courbes de dispersion rotatoire de $(+)-R_3SiCl$ et $(+)-R_3SiOR'$.

TABLEAU 1

RÉACTION AVEC LE MÉTHANOL

% Se: % de substitution à l'équilibre.

 t_c : temps auquel est atteint l'équilibre. t_{max}^z : temps auquel on observe la valeur maximum de la rotation. t_R : temps auquel la racémisation est totale.

Solvant	[MeOH] (M·l ⁻¹)	% Se	t_c (min)	t_{max}^z (min)	t_R (min)
Benzène	1.25 (5%)	93	Inst.		Inst.
	0.25 (1%)	50	2		3
	0.125 (0.5%)	22.5	20	7.50	30
Éther	2.5 (10%)	92	1.50		2.50
	1.25 (5%)	91	25	10	30
Dioxanne	1.25 (5%)	85	60	12	60

TABLEAU 2

RÉACTION AVEC L'ÉTHANOL

Solvant	[EtOH](M·l ⁻¹)	% Se	t_c (min)	t_{max}^z (min)	t_R (min)
Benzène	0.344 (2%)	26	2		6
	0.172 (1%)	15	12	6	30
Éther	1.72 (10%)	92	20	8	25

TABLEAU 3

RÉACTION AVEC L'ISOPROPANOL

Solvant	[Iso-PrOH] (M·l ⁻¹)	% Se	t_c (min)	t_{max}^z (min)	t_R (min)
Benzène	5.25 (40%)	95	< 1		20
	2.62 (20%)	92	6	2	30
	1.3 (10%)	82.5	12	4	
	0.65 (5%)	63	20	7	40-50
	0.325 (2.5%)	36.5	35	12	> 60
Éther	5.25 (40%)	93	8		10
	2.62 (20%)	87	45	11	80
	1.3 (10%)	60		> 3h	

Les Tableaux 1, 2, 3 et 4 renferment les résultats obtenus avec chacun des alcools dans les différents solvants. Dans le Tableau 5 nous avons noté les résultats obtenus avec l'eau dans le dioxanne.

Ces Tableaux montrent que l'on retrouve le même type de phénomènes dans chacun des solvants. Cependant, il est possible de remarquer l'importante différence de vitesse entre les réactions effectuées dans le benzène et dans les solvants oxygénés (éther et dioxanne). Ceci peut certainement être attribué à l'équilibre de solvation qui existe entre le solvant basique et les réactifs hydroxylés, équilibre ayant pour effet

TABLEAU 4

RÉACTION AVEC LE tert-BUTANOL

Solvant	[tert-BuOH] ($M \cdot l^{-1}$)	% Se	t_c (min)	t_{max}^* (min)	t_R (min)
Benzène	8.6 (80%)	33.5	<1	<1	45
	6.4 (60%)	28	6	4	110
	4.3 (40%)	20	8	8	180
	2.15 (20%)	14	16	16	600
	1.075 (10%)	9	25	25	600
Éther	8.6 (80%)	40	2	2	45
	6.4 (60%)	25	6	6	100
Dioxanne	8.6 (80%)	36		< 1.50	50

TABLEAU 5

RÉACTION AVEC L'EAU

Solvant	[H ₂ O]($M \cdot l^{-1}$)	% Se	t_c (min)	t_{max}^* (min)	t_R (min)
Dioxanne	0.555 (1%)	95			3
	0.278 (0.5%)	86.5	30	5	30

de diminuer statistiquement le nombre des molécules disponibles pour la réaction.

De l'ensemble de nos résultats, il est possible de dégager deux cas limites. Avec le méthanol en solution dans l'éther ou le dioxanne, on observe une substitution lente et pratiquement totale (Fig. 3). Par contre, avec le tert-butanol, on observe une sub-

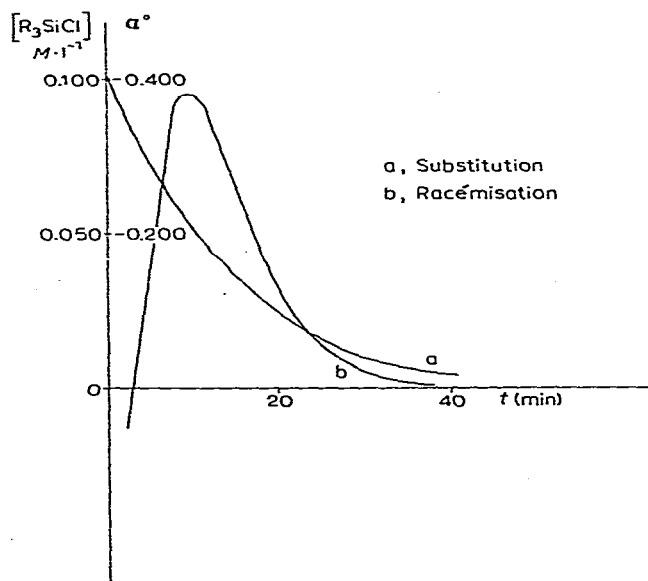


Fig. 3. Courbes de substitution (a) et de racémisation à λ 365 $m\mu$ (b) avec 5% de méthanol dans l'éther. substitution équilibrée, l'équilibre étant très rapidement atteint. A cette substitution correspond une augmentation rapide de la rotation dont le maximum est atteint

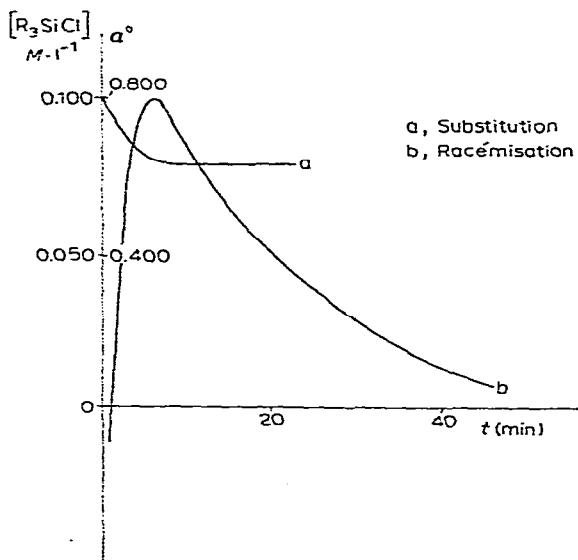


Fig. 4. Courbes de substitution (a) et de racémisation à λ 365 $m\mu$ (b) avec 80% de tert-butanol dans l'éther.

pratiquement en même temps que l'équilibre; ce maximum est suivi d'une racémisation lente (Fig. 4).

En outre, dans le cas des alcools, aucune racémisation ne peut être observée en l'absence de substitution. Avec de très petites concentrations en alcool: 1.5% de tert-butanol dans le benzène d'une part, 0.5% de méthanol, 2.5 et 1% d'isopropanol dans l'éther d'autre part, nous avons mesuré un degré de substitution très faible, inférieur à 10%. Dans les trois cas, la racémisation consécutive est extrêmement lente. En particulier avec 2.5% d'isopropanol dans l'éther, on mesure 9% de substitution, et un taux de racémisation de 24% après 3 jours. Cependant, nous avons vérifié que dans tous les cas, la racémisation est totale.

Etant donné les variations du pouvoir rotatoire observées en fonction du temps et la racémisation totale observée dans tous les cas, il nous a semblé nécessaire d'étudier le comportement du silanol et d'alcoxysilanes optiquement actifs dans les conditions expérimentales. Le silanol conserve une activité optique stable, en solution dans le dioxanne contenant 0.5 et 2% d'eau. De même, on n'observe aucune racémisation pour le méthoxysilane dans le benzène, l'éther et le dioxanne en présence de 5% de méthanol, et pour le tert-butoxysilane avec 80% de tert-butanol dans le benzène. Cette stabilité optique semble ne pas être modifiée par la présence d'ions Cl^- . Nous avons en effet mis le méthoxysilane en solution dans de l'acétone contenant du chlorure de lithium et 5% de méthanol. Nous n'avons observé aucune racémisation pendant plus de 12 h. De même le silanol n'est pas racémisé dans un mélange dioxanne acétone en présence de chlorure de lithium et de 1% d'eau.

Par contre, ces mêmes composés sont racémisés, si dans les mêmes milieux (dioxanne/eau, benzène, éther ou dioxanne/alcools), on ajoute de l'acide chlorhydrique sec. Ces conditions sont semblables à celles dans lesquelles ils se trouvent lors de leur formation dans les réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse. Dans le Tableau 6, nous avons noté les temps de racémisation du silanol, du méthoxy- et du tert-butoxysilanes avec

TABLEAU 6

RACÉMISATION DES COMPOSÉS R_3Si^*OR'

Solvant	R'	$[R_3Si^*OR'] = [HCl]$ ($M \cdot l^{-1}$)	R'OH ($M \cdot l^{-1}$)	t_R
Benzène	Me	0.0225	0.2 (0.8%)	15 min
		0.050	0.1 (0.4%)	< 1 min
	tert-Bu	0.030	6.4 (60%)	15% rac. 48 h
Éther	Me	0.100	2.5 (10%)	1 min
		0.100	1.25 (5%)	10 min
	tert-Bu	0.0465	8.6 (80%)	15% rac. 15 h
Dioxanne	Me	0.083	1.25 (5%)	20 min
	H	0.086	0.2 (0.35%)	8 min

des concentrations équimoléculaires en acide chlorhydrique.

Par ailleurs, nous avons vérifié que HCl formé n'exerce aucune influence sur l'activité optique du chlorosilane. Nous avons mis celui-ci en solution dans le benzène, l'éther et le dioxanne, en présence de concentrations au moins équimoléculaires en acide chlorhydrique. Nous n'avons observé pratiquement aucune racémisation.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'ensemble de ces résultats montre que la stéréospécificité des réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse des chlorosilanes dépend étroitement des conditions expérimentales. Toutefois, leur examen approfondi permet d'affirmer que la réaction de substitution est toujours stéréospécifique. Pour cela, on peut se baser sur trois points essentiels :

- l'augmentation ou l'inversion du pouvoir rotatoire des milieux ;
- la racémisation du silanol ou des alcoxysilanes en présence d'acide chlorhydrique ;
- le fait que la racémisation est toujours accompagnée de substitution.

Pour le premier de ces points, nous avons étudié le pouvoir rotatoire des milieux réactionnels en fonction du temps. Dans le visible (λ 578 $m\mu$), il augmente jusqu'à une valeur maximum, et dans l'UV (λ 365 $m\mu$), on observe une très importante inversion de signe avant d'aboutir à la racémisation totale (cf. Fig. 1). Ces deux phénomènes se produisent parallèlement à la substitution, comme nous avons pu le contrôler (cf. Tableaux 1 à 5). Il est possible de fournir une explication en considérant les courbes de dispersion rotatoire. Nous avons vu (Fig. 2) que R_3Si^*Cl et R_3Si^*OR' de configuration opposée possèdent un pouvoir rotatoire de même signe pour λ 578 $m\mu$ et de signe inverse pour λ 365 $m\mu$. En outre, le pouvoir rotatoire de R_3Si^*OR' est toujours nettement supérieur en valeur absolue à celui de R_3Si^*Cl . Quand la réaction commence, il se forme donc dans le milieu un alcoxysilane dont le pouvoir rotatoire est très différent de celui du chlorosilane, et la courbe obtenue représente la somme des deux pouvoirs rotatoires.

L'augmentation (ou l'inversion) de la rotation est observée parallèlement à la réaction de substitution. Ceci montre donc que cette dernière s'effectue de façon stéréospécifique avec inversion de la configuration. L'inversion de configuration concorde d'ailleurs avec les observations générales faites par Sommer, pour les réactions de substitution nucléophile sur les chlorosilanes.

Nous allons voir que ce schéma permet de rendre compte des phénomènes observés dans tous les cas.

De l'ensemble de nos résultats expérimentaux, il est en effet possible de dégager trois exemples types, auxquels peuvent se ramener tous les autres. Dans le premier cas, la substitution est pratiquement totale et les deux réactions (substitution et racémisation) se font parallèlement avec des vitesses semblables. C'est ce qu'on observe en particulier dans le cas des réactions effectuées avec 5% de méthanol dans le benzène ou l'éther (cf. Tableau 1) ou avec 40% d'isopropanol dans le benzène (cf. Tableau 3). Dans le second cas, la substitution est partielle car on arrive à un équilibre, tandis que la racémisation est toujours assez rapide et totale. C'est le cas de la réaction effectuée avec 0.5% de méthanol (cf. Tableau 1) ou 5% d'isopropanol (cf. Tableau 3) dans le benzène. Enfin dans le dernier exemple, la substitution est également partielle, mais l'équilibre est très rapidement atteint, tandis que la racémisation consécutive est très lente. C'est par exemple le cas des réactions effectuées avec le tert-butanol, quels que soient la concentration et le solvant (Tableau 4).

Dans le premier des exemples envisagés, nous avons affaire au cas le plus simple, puisque la substitution totale implique une racémisation également totale. Nous avons effectivement montré que le méthoxysilane est racémisé très vite en présence du méthanol en excès et de l'acide chlorhydrique formé (Tableau 6). Ceci signifie que, dans le schéma que nous avons proposé :

$$k_2(\text{ROH}) \gg k_{-1}$$

la vitesse avec laquelle se produit la racémisation est déterminée par la vitesse de la substitution.

Les 2 autres cas peuvent être envisagés ensemble. En effet, ils ont un facteur commun qui est la substitution partielle. Etant donné cette substitution partielle, on pourrait s'attendre à une racémisation également partielle. Mais, du fait de la racémisation de l'alcooxysilane formé, et de l'existence de l'équilibre, l'alcooxysilane racémique va se trouver en équilibre avec le chlorosilane (cf. schéma précédent). Celui-ci doit donc tendre vers la racémisation totale. C'est uniquement la vitesse avec laquelle se produit la racémisation qui permet de différencier les deux derniers exemples. Dans le premier de ces 2 cas, la racémisation est assez rapide. On a alors, comme dans le premier cas envisagé,

$$k_2(\text{ROH}) \gg k_{-1}$$

C'est la vitesse de retour aux réactifs qui détermine la vitesse de la racémisation. Ceci est conforme à ce qui a été observé puisque nous avons effectivement montré que l'alcooxysilane se racémise très vite dans les conditions expérimentales.

Au contraire, dans le dernier exemple, c'est la racémisation de l'alcooxysilane qui détermine la vitesse globale de racémisation.

$$\text{On a : } k_2(\text{tert-BuOH}) \ll k_{-1}$$

Comme nous l'avons observé, le tert-butoxysilane est effectivement racémisé très lentement en présence de tert-butanol et d'HCl (cf. Tableau 6). Un cas intéressant à souligner est celui des racémisations dues à l'alcool isopropylique. Si ce réactif est utilisé à forte concentration (> 2.5%) la racémisation s'effectue suivant le deuxième exemple $k_2(\text{ROH}) \gg k_{-1}$. Par contre, aux faibles concentrations en alcool elle

tend vers le cas de l'alcool tert-butylique $k_2(\text{ROH}) \ll k_{-1}$.

En conclusion de notre travail, les réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse des chlorosilanes sont des réactions stéréospécifiques. La racémisation intervient au niveau des produits de la réaction du fait de l'apparition de HCl dans le milieu. Si cet acide est éliminé dès sa formation (présence d'une amine ou d'eau en milieu hétérogène), on observe alors une stéréospécificité totale comme l'a fait Sommer^{2,3}.

Il est très surprenant de constater que ces réactions d'hydrolyse et d'alcoolyse s'effectuent de façon stéréospécifique, étant donné qu'elles se font dans des milieux fortement ionisants capables de provoquer l'ionisation des liaisons C-Cl¹⁷. En outre, le chlorosilane étudié possède une structure tertiaire, le centre réactionnel étant substitué avec des groupements insaturés.

Ceci semble donc montrer que le cation siliconium R_3Si^+ est une espèce particulièrement défavorisée comme nous l'avions discuté par ailleurs^{12,14}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(1). Préparation des produits

Les produits $\text{R}_3\text{Si}^*\text{X}$ avec $\text{X}=\text{Cl}$, OMe , OH , O-tert-Bu ont été préparés suivant les méthodes décrites par Sommer et ses collaborateurs³.

(2): Purification des solvants et des réactifs

(a). *Solvants*. L'éther et le dioxanne ont été préparés et séchés selon les méthodes habituelles¹⁴. Le benzène est déthiophéné par lavage avec H_2SO_4 , puis passé sur une colonne de silica-gel activé par chauffage. L'éther et le benzène ont été stockés sur sodium. Le dioxanne a été conservé et prélevé sous atmosphère sèche.

(b). *Alcools*. Le méthanol et l'éthanol ont été purifiés selon les méthodes décrites par Vogel¹⁸. L'isopropanol a été distillé sur tournure de magnésium, et le tert-butanol sur sodium. Ils ont tous été stockés et prélevés sous atmosphère sèche.

(c). *Triéthylamine*. L'acide chlorhydrique libéré dans les réactions de substitution a été dosé par de la triéthylamine "Schuchardt". Cette amine contient au maximum 2% d'amines primaires et secondaires. Nous avons détruit celles-ci par chauffage avec la quantité stoechiométrique d'anhydride acétique. L'amine est distillée, puis passée sur une colonne d'alumine, préalablement activée¹⁹. Elle est ensuite conservée à l'abri de l'humidité. Toutes ces opérations sont indispensables. En effet, Sommer et d'autres auteurs^{9,20} ont montré que les amines primaires et secondaires peuvent donner une réaction de substitution avec les chlorosilanes.

(3). Étude des réactions de solvolysse

Toutes les mesures ont été effectuées avec une concentration en chlorosilane égale à $0.1 \text{ M}\cdot\text{l}^{-1}$.

(a). *Racémisation du chlorosilane*. Le chlorosilane est soigneusement pesé et dissous dans un volume de solvant déterminé. Au temps $t=0$, on ajoute à cette solution la quantité nécessaire de réactif (eau ou alcool). Pour les plus faibles concentrations envisagées, le réactif peut être contenu dans une solution préparée au préalable avec la concentration appropriée.

Après homogénéisation, le mélange est rapidement versé dans la cuve polarimétrique thermostatée à 25° , et la rotation est alors notée en fonction du temps.

(b). *Mesure du degré de substitution.* Pour ces mesures, nous avons utilisé du chlorosilane racémique. Un poids déterminé de chlorosilane est dissous dans le volume nécessaire de solvant. Cette solution est placée dans un ballon à 3 tubulures immergé dans un thermostat à 25° ainsi que le réactif. Après l'équilibre de température, on ajoute le réactif. Des prises d'essai de 0.5 cm³ sont faites à intervalles de temps déterminés. Chaque prise d'essai est diluée dans 25 cm³ d'éther anhydre afin d'arrêter la réaction. L'acide chlorhydrique libéré est ensuite dosé à l'aide d'une solution de triéthylamine dans le benzène sec. Ce dosage est effectué en présence de rouge neutre (en solution dans l'acétone anhydre) comme indicateur²¹. Le titre de la solution de triéthylamine est déterminé à l'aide d'une solution étalon d'acide chlorhydrique (Titrisol).

Nous avons utilisé des solutions de titre compris entre 0.011 et 0.042 M.l⁻¹.

(4). *Étude du comportement du silanol et des alcoxysilanes*

(a). *En présence des réactifs ROH correspondants.* Nous avons préparé les mélanges suivants :

R ₃ Si*OH	0.1 M.l ⁻¹ ;	H ₂ O	0.5 %;	Dioxanne
R ₃ Si*OH	0.1 M.l ⁻¹ ;	H ₂ O	2 %;	Dioxanne
R ₃ Si*OMe	0.1 M.l ⁻¹ ;	MeOH	5 %;	Benzène
R ₃ Si*OMe	0.1 M.l ⁻¹ ;	MeOH	5 %;	Éther
R ₃ Si*OMe	0.1 M.l ⁻¹ ;	MeOH	5 %;	Dioxanne
R ₃ Si*O-t-Bu	0.1 M.l ⁻¹ ;	tert-BuOH	80 %;	Benzène

La stabilité de l'activité optique de ces solutions a été contrôlée pendant 12 à 15 h.

(b). *En présence d'ions Cl⁻.* L'influence du chlorure de lithium a été vérifiée avec les 2 mélanges suivants :

R ₃ Si*OMe	0.1 M.l ⁻¹	LiCl	0.047 M.l ⁻¹	Acétone
² R ₃ Si*OH	0.1 M.l ⁻¹	LiCl	0.05 M.l ⁻¹	Acétone/Dioxanne 50/50

Comme dans le cas précédent l'activité optique de ces mélanges a été contrôlée pendant environ 15 h.

(c). *En présence d'acide chlorhydrique.* Nous avons préparé les solutions d'acide chlorhydrique dans le benzène, l'éther et le dioxanne en faisant barboter dans ces solvants un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. L'acide retenu a ensuite été dosé à l'aide d'une solution titrée de triéthylamine dans le benzène. Ces solutions, convenablement diluées afin d'obtenir la concentration désirée en HCl, ont été utilisées pour réaliser les mélanges du Tableau 6, à la place des solvants purs. Après addition de la solution d'HCl et homogénéisation, le mélange est versé dans la cuve polarimétrique et on note le temps au bout duquel la racémisation est totale.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. SOMMER, *Stereochemistry, mechanism and silicon*, McGraw-Hill, New-York, 1965.
 - 2 L. H. SOMMER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 143.
 - 3 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271, 3276, 3280.
 - 4 L. H. SOMMER, G. A. PARKER, N. C. LLOYD, C. L. FRYE ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 857.
 - 5 L. H. SOMMER, W. D. KORTE ET P. G. RODEWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862.
 - 6 L. H. SOMMER, K. W. MICHAEL ET W. D. KORTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 868.
 - 7 L. H. SOMMER, J. E. LYONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1521.
 - 8 L. H. SOMMER ET J. D. CITRON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5797.
 - 9 L. H. SOMMER ET W. D. KORTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5802.
 - 10 L. H. SOMMER ET J. MCLICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5806.
 - 11 R. CORRIU, J. MASSE ET G. ROYO, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 264 (1967) 987.
 - 12 R. CORRIU ET G. ROYO, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.
 - 13 R. CORRIU ET J. MASSE, *Chem. Commun.*, (1967) 1287.
 - 14 R. CORRIU, M. LEARD ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
 - 15 R. BAKER, R. W. BOTT, C. EABORN ET P. W. JONES, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 37.
 - 16 R. CORRIU, R. THOMASSEN ET F. CARRE, *Chem. Commun.*, 10 (1968) 560.
 - 17 B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2069.
 - 18 A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, 1948, p. 166-168.
 - 19 A. WEISSBERGER, *Organic Solvents*, Interscience, New-York, 1955, p. 445.
 - 20 K. D. KAUFMANN ET K. RUHLMANN, *Z. Chem.*, 7 (1967) 391.
 - 21 A. D. ALLEN, J. C. CHARLTON, C. EABORN ET G. MODENA, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3668.
- J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 25-36