

ACTION DE TRIALKYLSILANES SUR DES ALDEHYDES AROMATIQUES EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU NICKEL

EMILE FRAINNET, ROLLAND BOURHIS, FRANÇOISE SIMONIN et
FRANÇOISE MOULINES

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, No. 35, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 24 juillet 1975)

Summary

The reactions of HSiEt_3 have been studied with aromatic aldehydes using two types of nickel catalysts and under different experimental conditions. The three main reactions are: ether oxide formation, hydrosilylation of the aldehyde to form alkoxy silane and formation of disilyloxy hydrobenzoic derivative. The selectivity of the reaction is monitored by the catalyst and the experimental conditions; in particular we can obtain almost exclusively either the alkoxy silane or the disilyloxy derivative. The mechanisms of these reactions are proposed and discussed.

Résumé

Au cours de ce travail a été étudiée l'action de HSiEt_3 sur des aldéhydes aromatiques en présence de deux types de catalyseurs au nickel et dans diverses conditions. Parmi les différentes évolutions qui peuvent intervenir les trois plus importantes sont la formation d'un éther-oxyde, celle d'un alcoxy silane par hydrosilylation ou celle d'un dérivé disiloxyé hydrobenzoïque. Suivant les conditions et le catalyseur employés il est possible d'orienter la réaction; on peut, en particulier, faire basculer l'évolution de façon quasi-exclusive soit vers la formation d'alcoxy silane soit vers celle du dérivé disiloxyé. Un mécanisme de ces réactions est proposé.

Nous avons montré précédemment [1,2] qu'en présence de différents types de catalyseurs au nickel les aldéhydes aliphatiques pouvaient donner avec les trialkylsilanes diverses réactions (hydrosilylation, formation d'éther-oxyde ou d'énoxy silane). Nous étudierons ici le comportement, assez différent, des aldéhydes aromatiques vis à vis des trialkylsilanes en présence de certains de ces catalyseurs au nickel. Notons à ce sujet qu'il a d'abord été signalé que l'hydro-

silylation d'aldéhydes aromatiques pouvait intervenir plus ou moins difficilement en présence d'argent ou de cuivre avec PhCHO [3] ou en présence d'acide chloroplatinique avec des dérivés carbonylés furanniques et thiophéniques [4].

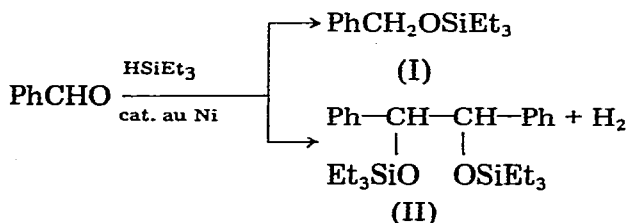
Pour notre part, nous avons observé initialement [5] que la réaction d'addition (éqn. 1) peut être réalisée, contrairement au cas des aldéhydes aliphatiques



[6,7], en présence de ZnCl_2 avec un bon rendement quand on opère dans des conditions thermiques au moins aussi douces qu'avec les cétones qui engendrent des alcoxysilanes fragiles [8].

Nous avons, par la suite, obtenu un rendement excellent (89%) en I en utilisant [9] comme catalyseur Pd/C à 10% (1 g cat. par mole de PhCHO). Cette hydrosilylation a aussi été réalisée, avec un rendement élevé, en présence d'un complexe métallique tel que $\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}$ [10].

Par ailleurs, dès nos premiers essais de catalyse par ZnCl_2 , nous avons aussi utilisé [5,11] des catalyseurs au nickel ("Ni/SiH", "Ni/Et₂S"*) qui ont fait apparaître à côté du composé I d'hydrosilylation, la formation d'un dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne (II) accompagnée d'un dégagement d'hydrogène:



Nos premières observations se sont trouvées confirmées par d'autres travaux [13] relatifs à l'action de divers trialkylsilanes sur une série d'aldéhydes benzoïques en présence de ZnCl_2 ou d'un catalyseur au nickel. Dans le cas de la catalyse par ZnCl_2 les auteurs précisent que pour obtenir l'adduit il convient d'opérer à des températures inférieures à 138-144°C; ils notent aussi des rendements en général faibles en présence de chlorure stanneux; du point de vue catalyse par du nickel colloïdal, ils utilisent un catalyseur du type "Ni/SiH" et obtiennent, à côté de l'adduit habituel, des dérivés disiloxylés du type II avec des rendements en général moyens; pour interpréter la formation de ces derniers dérivés ils envisagent, comme mécanisme réactionnel, la formation initiale de benzoïne qui par silylation conduirait aux dérivés de type II; dans d'autres publications ces auteurs poursuivent l'étude de cette réaction soit en employant un autre catalyseur [14] tel que du nickel de Raney ou de l'acide chloroplatinique, soit en utilisant, en présence de nickel colloïdal, des chlorohydrogénosilanes [15]. Par ailleurs avec un catalyseur colloïdal de type "Ni/SiH" ils obtiennent aussi, parfois, avec des cétones, telles que la benzophénone l'acétophénone et la pinacolone, des proportions moyennes ou faibles de dérivés mono et surtout disiloxyés des pinacols correspondants [16]; pour rendre compte de la formation de ces composés ils supposent cette fois une

* "Ni/SiH" et "Ni/Et₂S": sigles utilisés [1,2,12] pour désigner les catalyseurs obtenus par traitement de NiCl_2 par HSiR_3 (généralement HSiEt_3) en l'absence ou en présence de Et_2S .

réduction de la cétone en pinacol suivie d'une silylation partielle ou totale par HSiR_3 des groupes OH de ce dérivé intermédiaire.

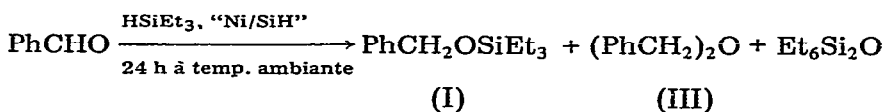
En ce qui nous concerne nous envisagerons ici l'étude de l'influence de divers facteurs sur les évolutions que peut donner l'action des trialkylsilanes sur les aldéhydes aromatiques; nous montrerons, en particulier, que l'on peut faire basculer la réaction vers la formation quasi-exclusive de l'adduit ou du dérivé disiloxylé de l'hydrobenzoïne; nous verrons pour terminer que l'on peut interpréter l'ensemble de nos résultats par un mécanisme totalement différent de ceux proposés jusqu'ici.

Action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde en présence de catalyseur "Ni/SiH" et en absence de solvant

L'étude de la réaction a été effectuée, comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques [1], en faisant varier les conditions expérimentales.

Réactions à température ambiante

Quantités équimolaires de réactifs. En présence de "Ni/SiH" la réaction est terminée au bout de 24 h environ et conduit au dérivé d'addition I ainsi qu'à de l'oxyde de benzyle (III) accompagné d'hexaéthylsiloxane (comme avec les aldéhydes aliphatiques), avec pour I et III des rendements respectifs de 27 et 66% (dosage par RMN du mélange en fin de réaction).



A côté de ces dérivés, il s'est formé aussi un peu de toluène (7%).

Aldéhyde utilisé en large excès. Nous avons essayé d'orienter davantage cette réaction, effectuée à la température ambiante, vers la formation d'étheroxyde, en utilisant, comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques, une quantité d'aldéhyde benzoïque quadruple de celle du silane (0.4 mole pour 0.1). Mais la vitesse de réaction est alors très lente (après une semaine taux de transformation de HSiEt_3 : environ 50%); les composés obtenus sont les mêmes que précédemment, mais les rendements en dérivés aromatiques, calculés à partir de PhCHO consommé, sont légèrement différents (17% pour $\text{PhCH}_2\text{OSiEt}_3$, 74% pour $(\text{PhCH}_2)_2\text{O}$ et 9% pour PhCH_3); la quantité de siloxane, $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$, formée est légèrement supérieure à celle de l'oxyde de benzyle.

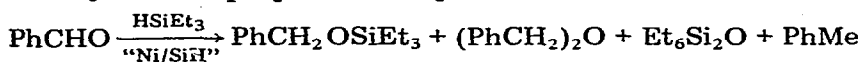
Réactions à chaud

Température du bain: 120-130°C. (a) La réaction effectuée en portant, en présence de "Ni/SiH", des quantités équimolaires de réactifs à léger reflux du triéthylsilane, conduit à du composé d'addition I et à du bis(triéthylsiloxy)-1,2 diphényl-1,2 éthane (II) (rendements respectifs 53 et 39%); il intervient aussi un dégagement d'hydrogène dont le volume correspond à la quantité de II formé (environ 500 ml; durée: 1 h 1/2).

(b) La réaction, réalisée en ajoutant, goutte à goutte (environ 1/2 h), le benzaldéhyde à une quantité équimolaire de HSiEt_3 en présence de "Ni/SiH",

conduit de même (après 1 h de reflux) à la formation de ces deux dérivés, mais avec des pourcentages sensiblement différents: respectivement 73 et 27% (RMN) (volume H_2 : 350 ml).

(c) Si, au contraire, nous ajoutons, goutte à goutte (environ 1/2 h), le silane (0.1 mole) au benzaldéhyde (0.1 mole), il faut poursuivre le chauffage, à cette température de 120-130°C, durant 7 h, pour avoir la disparition totale du triéthylsilane. Nous constatons, alors, par infrarouge, qu'une bonne partie du benzaldéhyde n'est pas entrée en réaction (environ 40% par dosage RMN). Par CPV du produit brut de la réaction (colonnes de silicones DC410 (20%) sur chromosorb), nous observons la présence de $PhCH_2OSiEt_3$, $(PhCH_2)_2O$, Et_6Si_2O , $PhCH_3$ dans les proportions respectives de 19, 16.5, 32.5 et 32%.



Il intervient ici plusieurs réactions. Tout d'abord la présence d'éther-oxyde $(PhCH_2)_2O$ accompagné du siloxane Et_6Si_2O , alors que l'on ne l'observait pas en *a* ou *b*, est attribuable aux conditions expérimentales: du fait du sens de l'addition des réactifs qui entraîne à tout moment, et surtout au début, un large excès d'aldéhyde au niveau du catalyseur il y aurait tout d'abord, comme avec les aldéhydes aliphatiques utilisés en excès par rapport à $HSiEt_3$ [1], formation de l'alcoxysilane correspondant, ici $PhCH_2OSiEt_3$, et du mélange éther-oxyde/siloxane, ici $(PhCH_2)_2O/Et_6Si_2O$. Quant à la formation de toluène elle est attribuable à la scission de liaisons C—O benzyliques par $HSiEt_3$ en présence de "Ni/SiH"; d'après des essais témoins réalisés à la même température soit avec $PhCH_2OSiEt_3$ soit avec $(PhCH_2)_2O$, seul ce dernier s'est révélé apte à réagir dans ces conditions ce qui conduit à des quantités importantes de toluène accompagné toutefois d'une série d'autres dérivés en proportions bien moindres, $PhCH_2OSiEt_3$, Et_6Si_2O , produits de condensations du type Friedel—Crafts; ces produits lourds ne sont pas observés dans la réaction réalisée à partir de $PhCHO$; ce n'est donc que qualitativement que l'on peut interpréter la présence de toluène étudiée en *c*. Remarquons de plus qu'un autre type de réaction peut également intervenir: par analogie avec ce que nous avons observé en série aliphatique [1], il est également possible qu'une partie de $PhCH_2OSiEt_3$ réagisse avec $PhCHO$ pour conduire à de l'éther-oxyde $(PhCH_2)_2O$ et à du siloxane Et_6Si_2O , l'éther-oxyde pouvant ensuite subir, en partie, une scission engendrant du toluène.

En définitive quand on ajoute progressivement $HSiEt_3$ à $PhCHO$ on ne trouve plus la compétition habituelle, en série aromatique, de formation des dérivés I et II mais il s'installe des réactions du type de celles vues en série aliphatique compliquées par des réactions secondaires qui s'accompagnent de la formation de toluène en consommant du triéthylsilane, ce qui entraîne la présence, en fin de réaction, de benzaldéhyde résiduel.

Température du bain: 150-160°C. Quand nous avons opéré dans ces conditions thermiques avec des quantités équimolaires des réactifs et en présence du catalyseur "Ni/SiH" habituel la réaction (très vive) s'est révélée sans intérêt synthétique par suite de l'intervention de condensations avancées du type Friedel—Crafts (voir Partie expérimentale). Par contre avec un catalyseur "Ni/SiH" exempt du $ClSiEt_3$ formé au cours de sa préparation on n'observe plus les résines précédentes et on retrouve la formation des dérivés I et II (rendements respectifs 46 et 36%).

Action du triéthylsilane sur divers aldéhydes aromatiques en présence de benzène et de catalyseur "Ni/SiH"

La réaction a tout d'abord été réalisée avec le benzaldéhyde en présence de benzène porté au reflux; après addition goutte à goutte de PhCHO (0.1 mole) à HSiEt₃ (0.1 mole) dissous dans le benzène, la réaction est poursuivie en tout 2 h et on obtient I et II, comme dans la réaction effectuée à 130°C sans solvant, mais l'évolution a davantage basculé vers la formation du dérivé d'addition (respectivement 84 et 5% de I et II isolés au lieu de 53 et 39% ou 73 et 27% (voir a, b, ci-dessus).

Contrairement au cas des réactions effectuées en absence de solvant, le sens d'addition des réactifs a relativement peu d'influence; par addition de HSiEt₃ à une solution benzénique de PhCHO on isole 82% de I et 8% de II.

Avec les autres aldéhydes aromatiques envisagés, les réactions ont de même été réalisées, en général, de façon analogue en additionnant, goutte à goutte, l'aldéhyde au mélange triéthylsilane/benzène/"Ni/SiH", sauf dans le cas des méthoxy- et chlorobenzaldéhydes où on ajoute HSiEt₃ au mélange aldéhyde/catalyseur. Les résultats sont mentionnés dans le Tableau 1, méthode A.

Dans tous les cas, la formation du dérivé d'addition a été nettement prédominante sur celle du composé de type hydrobenzoïnique, hormis le cas de la formyl-2 pyridine. Nous verrons qu'en opérant avec des catalyseurs sulfurés, nous pouvons inverser l'importance des formations des dérivés d'addition et de duplication. Il semble que dans le cas de la formyl-2 pyridine, il faille envisager une occupation des centres actifs du catalyseur par l'aldéhyde azoté lui-même; nous avons effectivement observé avec PhCHO une augmentation du pourcentage en produit de duplication (Rdts. I 39%, II 57%) lorsque nous avons opéré, sans benzène, avec le catalyseur "Ni/SiH" en présence d'une faible quantité d'amine tertiaire, Et₃N (en absence de solvant et en présence d'une forte quantité d'Et₃N on n'observe plus de réaction).

Dans le cas du furfural, nous devons signaler que les rendements en dérivés d'addition et de duplication ont été abaissés par suite de la formation de résines (correspondant à près du tiers des quantités de produits mises en jeu).

Avec les méthoxy- et chlorobenzaldéhydes des précautions doivent être prises pour obtenir les résultats mentionnés; le triéthylsilane pouvant réagir sur les substituants MeO ou Cl du noyau aromatique. Cependant ces dernières réactions se font avec des vitesses nettement plus faibles que celle de la réaction du silane sur le groupe carbonyle. Aussi, avons-nous ajouté lentement le silane au mélange aldéhyde/benzène "Ni/SiH", et employé un excès (de 10 à 20%) d'aldéhyde par rapport au silane

Par contre, en présence d'un excès de HSiEt₃ on observe les réactions suivantes:

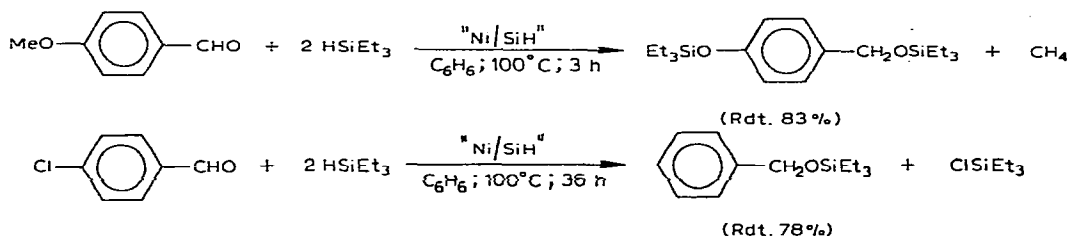
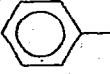
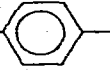
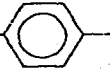
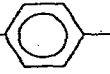
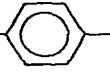
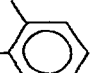
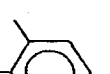
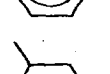





TABLEAU 1

ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR DIVERS ALDEHYDES AROMATIQUES EN PRESENCE DES CATALYSEURS "Ni/SiH" OU "Ni/Et₂S"

Aldéhyde (0.1 mole) + HSiEt₃ (0.1 mole) + cat.

ArCHO avec Ar =	Méthode ^a	ArCH ₂ OSiEt ₃ (I) (%) ^b	ArCH-CHAR Et ₃ SiO OSiEt ₃ (II) (%) ^b
	A	84	5
	B	5	84
Me- 	A	80	8
	B	f ^c	79
MeO- 	A	78	f ^c
	B	17	74
Cl- 	A	77	7
	B	f ^c	90
i-Pr- 	A	78	11
	B	16	73
Me- 	A	85	8
	B	f ^c	87
MeO- 	A	77	17
	B	17	76
Cl- 	A	79	16
	B	f ^c	88
MeO- 	A	58	36
	B	f ^c	90
	A	34	29
	B	23	57
	A	37	48

^a Méthodes: A = "Ni/SiH" obtenu à partir de 1 g de NiCl₂; 50 ml de benzène; température du bain: 100-110°C. B = "Ni/Et₂S" obtenu à partir de 1 g de NiCl₂ et 1.5 g d'Et₂S; sans solvant; température du bain: 120-130°C.

^b Rendements en produits isolés.

^c f, faible pourcentage (<3-4%).

Les réactions de scission par HSiEt_3 ont été généralisées à d'autres éthers-oxydes et dérivés halogénés en présence de "Ni/SiH" sans solvant.

Ainsi quand on ajoute HSiEt_3 au mélange PhOMe/catalyseur on obtient (après 24 h à 130°C) CH_4 et PhOSiEt_3 ; avec le tétrahydrofurane (autoclave 160°C ; 24 h) il se forme, BuOSiEt_3 (55%) et à partir de Bu_2O (autoclave 220°C ; 48 h) du butane et BuOSiEt_3 (78%); ces réactions sont analogues à celles réalisées par Sommer [17] en présence de nickel de Raney.

Avec les dérivés halogénés on observe en général, en présence de "Ni/SiH", la réduction par HSiEt_3 conduisant à l'hydrocarbure et à l'halogénotriéthylsilane correspondants; cependant, quelquefois des réactions secondaires interviennent. Avec le chlorocyclohexane (en 18 h) ou le chlorobenzène (en 24 h) on obtient, avec de très bons rendements, à côté de ClSiEt_3 , du cyclohexane ou du benzène; avec *t*-BuCl, par contre, à côté de l'isobutane il se forme un peu d'isobutène et d'hydrogène; avec PhCHClMe il apparaît, à côté de PhEt, du diphenyl-2,3 butane (22%) (dosage RMN: *érythro/thréo* = 72/28). Certains de ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Citron avec Pd/C [18].

Action du triéthylsilane sur le benzaldéhyde en présence de "Ni/Et₂S"

En présence du catalyseur "Ni/Et₂S", sans solvant, le produit de duplication II est maintenant largement majoritaire: rendement 75% contre 16% pour le dérivé I d'addition, avec un catalyseur "Ni/Et₂S" préparé avec 0.5 g de Et₂S pour 1 g de NiCl_2 .

Le composé de duplication II est un mélange des deux isomères *thréo* et *érythro* (environ 50/50); les deux formes pures ont été obtenues à partir des hydrobenzoïnes correspondantes par action de Et_3SiCl en présence de NEt_3 , ce qui a permis d'effectuer un dosage du mélange par RMN au moyen de l'intégration des massifs des protons $\text{CH}-\text{OSiEt}_3$ (δ 4.48 pour *érythro* et 4.69 ppm pour *thréo*). Après méthanolyse (ϵ HCl cat.) on obtient de plus un mélange 50/50 des deux formes diastéréoisomères de l'hydrobenzoïne.

Etude de l'influence de la quantité de sulfure d'éthyle sur l'évolution de la réaction

Dans le Tableau 2 sont mentionnés les pourcentages en dérivé de duplication II en fonction de la quantité de sulfure d'éthyle utilisée.

Nous constatons que c'est avec les catalyseurs qui donnent la plus grande quantité de produit de duplication que la durée de réaction est la plus grande; par la suite nous avons opéré avec 1.5 g de Et₂S car le rendement en II est élevé et la réaction encore rapide.

Notons que dans le cas des aldéhydes aliphatiques [2], nous avons observé un résultat qui rappelle le précédent: c'est avec les catalyseurs donnant les taux les plus forts en énoxysilanes que la durée de la réaction est la plus grande.

Action du triéthylsilane sur divers autres aldéhydes aromatiques, en présence de catalyseur "Ni/Et₂S"

Dans le Tableau 1 sont résumés quelques uns des principaux résultats obtenus (méthode B).

Les produits de duplication formés sont constitués par un mélange des deux

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SULFURE D'ETHYLE UTILISEE (CATALYSEUR "Ni/Et₂S").
SUR L'EVOLUTION DE LA REACTION ENTRE HSiEt₃ ET PhCHO.

PhCHO (0.1 mole) + HSiEt₃ (0.1 mole) + cat. "Ni/Et₂S" (température du bain: 130°C)

Préparation catalyseur: 1 g NiCl₂, 5 g HSiEt₃, x g Et₂S, reflux 16-18 h

Quantité Et ₂ S ^a (g)	Durée totale de la réaction	Pourcentages relatifs en II ^b	Volume H ₂ dégagé (l)
0.2	10 min	49.5	0.60
0.4	15 min	68	0.75
0.7	25 min	81	0.90
1	40 min	84.5	0.95
1.5	1 h	89.5	1.00
2	1 h 35 min	91.5	1.00
2.5	2 h 30 min	93	1.05
3	4 h 15 min	93	1.05

^a Pour 1 g de NiCl₂.

^b Dosage par RMN, à la fin de la réaction, du mélange réactionnel brut; pourcentages relatifs de II par rapport à I.

formes diastéréoisomères *thréo* et *érythro* qui ont été dosées en RMN par intégration des singulets donnés par les protons H^a des deux isomères (Tableau 4); les pourcentages relatifs sont voisins de 50/50 (47-50% de *thréo* pour 50-53% d'*érythro*).

Dans le cas des *ortho*-méthyl- et *ortho*-chlorobenzaldéhydes, nous avons trouvé, en RMN, pour les protons H_a un seul signal, au lieu des deux prévus. Pour savoir s'il y avait encore les deux isomères nous sommes passés aux hydrobenzoïnes correspondantes (par méthanolyse) ou aux dioxolannes (par traitement ultérieur de ces hydrobenzoïnes par l'acétone en présence de sulfate de cuivre anhydre). L'étude RMN des dérivés ainsi obtenus indique la présence des deux formes *thréo* et *érythro* en quantités sensiblement égales.

Discussion

(1) Dans les essais réalisés à température ordinaire, nous pouvons interpréter la formation du dérivé d'addition PhCH₂OSiEt₃ ainsi que celle de l'éther benzylique (PhCH₂)₂O et du siloxane Et₆Si₂O, par des mécanismes réactionnels identiques à ceux que nous avons proposés lors de l'étude de la réaction des trialkylsilanes sur les aldéhydes aliphatiques en présence du même catalyseur ("Ni/SiH") et sans solvant [1].

Ces types d'évolutions subsistent lorsqu'on opère au reflux de HSiEt₃ (bain à 120-130°C) à condition de faire tomber lentement le triéthylsilane dans le mélange aldéhyde/catalyseur; cela est très compréhensible avec le mécanisme invoqué pour la formation de l'éther-oxyde et du siloxane puisque ce mécanisme suppose que la surface du catalyseur est riche en molécules d'aldéhyde chimisorbées.

Quant à la formation de toluène, plus importante à chaud qu'à froid, nous avons vu qu'elle peut être attribuée à la scission de liaisons C—O benzyliques par HSiEt₃ en présence du catalyseur "Ni/SiH".

(2) Quand on ajoute progressivement l'aldéhyde aromatique à du triéthylsilane porté au reflux (bain à 120-130°C) en présence du catalyseur "Ni/SiH", il ne se forme que deux produits, le dérivé d'addition $\text{ArCH}_2\text{OSiEt}_3$ (majoritaire) et le dérivé de duplication $\text{Et}_3\text{SiO}(\text{Ar})\text{CHCH}(\text{Ar})\text{OSiEt}_3$. Pour interpréter la compétition "addition—duplication", nous admettons que la réaction débute, comme dans les mécanismes envisagés en 1 pour rendre compte de la formation compétitive d'alcoxysilane et d'éther-oxyde, par une attaque, au niveau du catalyseur au nickel, du groupe carbonyle de l'aldéhyde par l'atome de silicium du triéthylsilane, conduisant à un radical $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{HOSiEt}_3$ lié au catalyseur. Étant donné les conditions expérimentales (excès de silane, catalyseur riche en H chimisorbé et peu d'aldéhyde au voisinage du catalyseur), le radical $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{HOSiEt}_3$ au cours de ses migrations à la surface du catalyseur, aura peu la possibilité de rencontrer une molécule d'aldéhyde chimisorbée, de sorte que l'on ne trouve plus de formation d'éther-oxyde; ce radical aura donc surtout l'occasion de capter un H, ce qui conduira à l'alcoxysilane, et à un degré moindre il pourra rencontrer un autre radical de même espèce pour donner le dérivé de duplication.

Lorsqu'on opère avec un catalyseur ne possédant que très peu de centres actifs (cas des catalyseurs au nickel souillés de dérivés sulfurés), la vitesse réactionnelle décroît de façon sensible, et chaque radical $\text{Ar}(\text{Et}_3\text{SiO})\dot{\text{C}}\text{H}\cdots\text{E}_{\text{Cat}}$ voit ses possibilités de rencontrer un atome d'hydrogène sur le catalyseur nettement diminuées; plus faible sera cette probabilité, plus fort sera le rendement en dérivé de duplication; c'est ce qui est effectivement observé lorsqu'on "empoisonne" le catalyseur au nickel avec des quantités croissantes de sulfure d'éthyle (Tableau 2).

Pour terminer nous remarquerons qu'en choisissant les conditions expérimentales, on peut faire basculer la réaction soit vers la formation quasi-exclusive de dérivé d'addition soit vers celle, pratiquement quantitative, du dérivé de duplication.

Partie expérimentale

Les catalyseurs "Ni/SiH" et "Ni/Et₂S" ont été préparés selon les méthodes que nous avons décrites antérieurement [2]. Toutefois pour "Ni/Et₂S" les différentes quantités d'Et₂S utilisées ici sont précisées dans le texte; par ailleurs dans le cas du catalyseur "Ni/SiH", nous n'avons pas éliminé, sauf indication contraire, le chlorosilane formé au cours de sa préparation.

Action de HSiEt_3 sur PhCHO en présence de "Ni/SiH" sans solvant

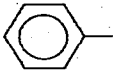
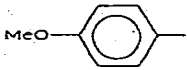
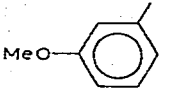
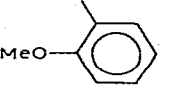
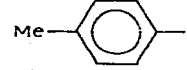
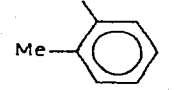
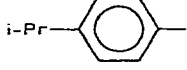
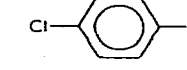
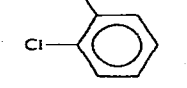
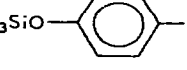
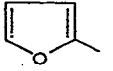
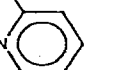
A température ambiante. On a utilisé le même mode opératoire que pour les aldéhydes aliphatiques [1], toutefois, en fin de réaction le mélange brut obtenu a été filtré sur charbon actif pour éliminer le catalyseur puis le filtrat a simplement été analysé par RMN.

A chaud. (1) 120-130°C: Nous avons utilisé le même mode opératoire que pour les aldéhydes aliphatiques [1], aussi bien dans le cas *a* où les deux réactifs sont mélangés dès le départ, que dans le cas *b* où l'on additionne progressivement PhCHO au mélange HSiEt_3 /catalyseur, et que dans le cas *c* où c'est HSiEt_3 qui est ajouté progressivement.

Lorsque la réaction [cas *a* et *b*] entraîne la formation du dérivé de duplica-

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES DERIVES D'ADDITION: $\text{ArCH}_2\text{OSiEt}_3$

Ar	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	IR	RMN δ (ppm) (réf. interne TMS)	
					$\nu^a(\text{C-O})$ (cm^{-1})	δ (H^a) δ (autres protons)
	94/0.7	1.4854	0.926	1098	4.65	7.19 (C_6H_5)
	122/0.6	1.4942	0.968	1087	4.63	7.05 (C_6H_4); 3.59 (CH_3O)
	123/0.6	1.4944	0.970	1103	4.62	3.59 (CH_3O)
	126/0.8	1.4954	0.971	1081	4.75	3.59 (CH_3O)
	114/1	1.4875	0.921	1091	4.62	7.07 (C_6H_4); 2.22 (CH_3)
	113/0.8	1.4927	0.928	1081	4.62	2.20 (CH_3)
	116/1	1.4869	0.913	1074	4.63	7.11 (C_6H_4); 2.82 ($-\text{CH}$)
	121/1	1.5032	1.024	1087	4.61	7.16 (C_6H_4)
	135/2.5	1.4992	1.019	1099	4.78	
	171/1	1.4875	0.941	1086	4.65	7.03 (C_6H_4)
	80/2	1.4570	0.946	1076	4.60	7.29 et 6.19 (H furanniques)
	106/1	1.4851	0.948	1090	4.80	

tion II, l'évolution est suivie à la fois par infrarouge et par le dégagement d'hydrogène correspondant à la formation de II.

(2) 150-160°C: Lorsque nous avons fait réagir à fort reflux (bain d'huile à 150-160°C) des quantités équimolaires (0.1 mole) de PhCHO et HSiEt₃ en présence du catalyseur "Ni/SiH" habituel, la réaction s'est rapidement révélée très vive (durée totale de l'ordre de 15 min); le milieu réactionnel, au départ liquide coloré en brun foncé par le catalyseur, devient alors pâteux et de couleur jaunâtre. Par essorage, on isole d'une part un solide et d'autre part un liquide (16.9 g) constitué par Et₆Si₂O (72.5%), PhCH₃ (19%) et benzyltoluène (8.5%) ainsi que par 0.4 g d'eau. Quant au solide, après traitement par une solution d'HCl suivi de lavages et séchage, il est constitué par une poudre blanche (4.9 g) infusible et insoluble dans les solvants organiques; ce solide, non silicié, présente en infrarouge (pastille KBr) un spectre analogue à celui du dérivé solide obtenu en portant à 160-180°C, du benzyloxytriéthylsilane en présence de "Ni/SiH". Dans cette dernière réaction, on isole également d'importantes quantités d'Et₆-Si₂O et un peu d'eau. Ces résultats sont compatibles avec des réactions de condensation du type Friedel-Crafts; on obtient d'ailleurs un dérivé solide présentant un spectre infrarouge analogue à celui des solides précédents, par chauffage du chlorure de benzyle en présence du catalyseur "Ni/SiH" [19].

Action de HSiEt₃ sur divers aldéhydes aromatiques, ArCHO, en présence de benzène et de catalyseur "Ni/SiH"

Les différents essais ont été réalisés en présence de 50 ml de benzène pour des quantités équimolaires de 0.1 mole de chacun des réactifs (ArCHO et HSiEt₃); quant au catalyseur "Ni/SiH" utilisé (préparé à partir de 1 g de NiCl₂) il avait subi plusieurs lavages successifs avec du benzène chaque fois suivis d'une décantation par centrifugation.

Au cours de la réaction le chauffage était assuré par un bain d'huile porté à 100°C; la réaction terminée, après 1-3 h de chauffage, on distillait le benzène puis les produits formés (pour les rendements, voir Tableau 1, pour les caractéristiques Tableaux 3 et 4).

Pour l'essai témoin réalisé en présence d'Et₃N nous avons utilisé un catalyseur obtenu en ajoutant 0.5 g d'Et₃N aux produits de la réduction de 1 g de NiCl₂ par 5 g de HSiEt₃; en présence de ce catalyseur, 0.1 mole de PhCHO et 0.1 mole de HSiEt₃, après un chauffage à reflux de 12 h, ont permis d'obtenir I et II avec les rendements respectifs de 39 et 57% au lieu de 53 et 39% en absence d'Et₃N.

Action de HSiEt₃ sur les aldéhydes aromatiques en présence de catalyseur "Ni/Et₂S"

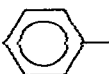
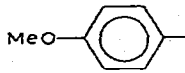
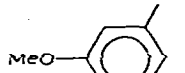
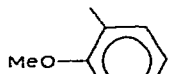
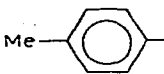
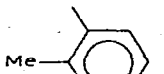
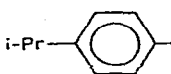
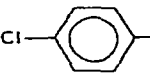
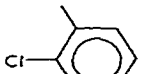



Au catalyseur "Ni/Et₂S" nous avons ajouté, toujours en atmosphère inerte, 0.1 mole de triéthylsilane et 0.1 mole de l'aldéhyde aromatique envisagé, puis porté l'ensemble au reflux du triéthylsilane (bain d'huile à 130°C). L'évolution de la réaction est suivie par le dégagement gazeux et l'expérience est considérée comme terminée lorsqu'il y a cessation totale du dégagement.

Caractéristiques physicochimiques des dérivés de type I et II

Des caractéristiques des aryloxytriéthylsilanes et des bis(triéthylsiloxy)-1,2 diaryl-1,2 éthanes obtenus, sont indiquées dans les Tableaux 3 et 4.

TABLEAU 4

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES DERIVES DE DUPLICATION $\text{ArCH}^{\text{a}}-\text{CHAr}^{\text{a}}$
 Et_3SiO | OSiEt_3

Ar	Eb. (°C/mmHg)	n_{D}^{20}	d_4^{20}	IR	RMN δ (ppm) (réf. interne TMS)		
					ν^{a} (C—O) (cm^{-1})	δ (H ^a) δ (autres protons)	
	érythro thréo	178/0.5	1.5068	0.970	1100	4.49 4.70	
	érythro thréo	214/0.8	1.5147	1.012	1096	4.48 4.66	3.82 (CH ₃ O) 3.77 (CH ₃ O)
	érythro thréo	198/0.2	1.5131	1.009	1103	4.44 4.63	3.68 (CH ₃ O) 3.54 (CH ₃ O)
	érythro thréo	201/0.5	1.5117	1.011	1092	5.21 5.37	3.52 (CH ₃ O) 3.45 (CH ₃ O)
	érythro thréo	192/1	1.5083	0.968	1097	4.46 4.64	2.29 (CH ₃) 2.21 (CH ₃)
	érythro thréo	194/0.8	1.5109	0.970	1082	4.92 4.92	2.37 (CH ₃) 1.78 (CH ₃)
	érythro thréo	193/0.7	1.5006	0.943	1092	4.39 4.63	
	érythro thréo	202/0.5	1.5209	1.065	1091	4.51 4.78	
	érythro thréo	197/0.4	1.5206	1.070	1082	5.35 5.35	
	érythro (solide)	168/2 (F. 97°C)			1082	4.82	6.27 et 7.33 (H furanniques)
	thréo (liquide)	168/2	1.4790	1.002	1082	4.92	6.03 et 7.19 (H furanniques)
	érythro thréo	188/1 (F. 68°C)			1086	5.17 5.22	

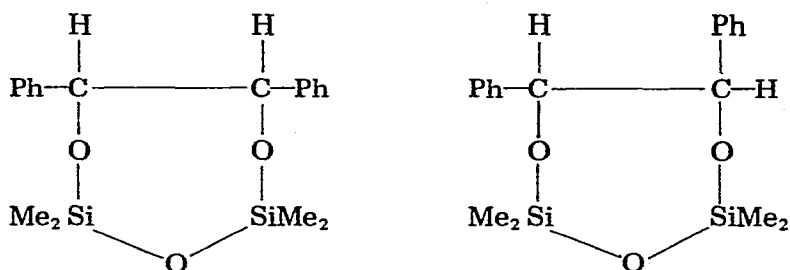
Dérivés de référence

Les alcoxy-silanes du type $\text{ArCH}_2\text{OSiEt}_3$ ont été préparés par la méthode de Dolgov et al. [20] en faisant réagir 0.1 mole de l'alcool correspondant avec 0.1 mole de HSiEt_3 , au reflux de ce dernier, en présence de 0.2-0.5 g de potassium.

Les deux formes diastéréoisomères des bis(triéthylsiloxy)-1,2 diaryl-1,2 éthanes n'ont été synthétisées séparément que dans le cas le plus simple, celui de l'hydrobenzoïne elle-même. Les deux isomères de II ont été obtenus selon la méthode de Sauer [21] légèrement modifiée (pour élever la température du milieu réactionnel, le benzène a été substitué à l'éther comme solvant); nous sommes partis des formes diastéréoisomères pures de l'hydrobenzoïne, elles-mêmes préparées comme l'ont indiqué Kunh et Rebel [22] pour la forme *érythro* et Wren et Still [23] pour la forme *thréo*.

Dans II les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes Et_3SiO — présentent des glissements chimiques différents pour les deux diastéréoisomères; on trouve δ 4.48 pour la forme *érythro* et δ 4.69 ppm pour la forme *thréo*. Notons que pour l'hydrobenzoïne de forme *thréo*, on retrouve un glissement chimique très voisin de ce que l'on a pour le dérivé disiloxyé correspondant (δ 4.70 ppm au lieu de 4.69) alors que pour l'hydrobenzoïne de forme *érythro*, le glissement chimique passe à 4.78 ppm et devient donc supérieur à celui de la forme *thréo*, ce qui est l'inverse de ce que l'on observe pour le dérivé disiloxyé.

Dans les deux formes diastéréoisomères de l'hydrobenzoïne, une chélation entre les deux groupes OH intervenant, nous avons synthétisé, par action de $\text{ClMe}_2\text{Si—O—SiMe}_2\text{Cl}$ sur chacune des formes diastéréoisomères de l'hydrobenzoïne en présence de Et_3N (solvant benzène; méthode Sauer [21] modifiée), les deux composés cycliques suivants:



(forme *érythro*, δ 5.27 ppm)

(forme *thréo*, δ 4.70 ppm)

Pour la forme *thréo*, nous retrouvons donc toujours la même valeur du glissement chimique, alors que pour la forme *érythro* nous observons de façon encore plus marquée que dans le cas de l'hydrobenzoïne *érythro* une augmentation de la valeur du glissement chimique par rapport à la forme *thréo*. Une analyse conformationnelle de ces divers types de structures est en cours d'étude.

Dosage des formes diastéréoisomères dans les différents composés hydrobenzoïniques obtenus par action de HSiEt_3 sur les aldéhydes ArCHO

Dans le cas des réactions de PhCHO sur HSiEt_3 , le dérivé II obtenu présente en RMN les deux pics à 4.48 et 4.69 ppm d'intensités voisines; le dosage par in-

tégration donne 51% de forme *érythro* et 49% de forme *thréo*.

Pour les autres dérivés disiloxyés hydrobenzoïques obtenus par action de HSiEt_3 sur les divers aldéhydes aromatiques ArCHO envisagés, nous avons étendu cette méthode de dosage et observé de façon générale la formation en quantités sensiblement égales des deux formes diastéréoisomères.

Toutefois dans le cas où l'aldéhyde utilisé était l'*ortho*-méthyl ou l'*ortho*-chlorobenzaldéhyde, le dosage n'a pu être réalisé sous cette forme, car les deux isomères présentent en RMN un même glissement chimique pour les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupements Et_3SiO .

Ce dosage a cependant été rendu possible pour le bis(triéthylsiloxy)-1,2-diméthyl-2,2' éthane, en prenant en considération les protons des groupes méthyles situés sur les noyaux aromatiques (voir Tableau 4); nous avons pu constater que, dans ce cas encore, les formes *thréo* et *érythro* étaient formées en quantités égales. Nous avons, d'ailleurs, confirmé ce dosage de la façon suivante: nous avons, tout d'abord, réalisé la méthanolyse en milieu acide du dérivé de duplication obtenu (0.1 mole du dérivé de duplication + 50 ml de méthanol absolu + 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré; chauffage au reflux 2 h); la diméthyl-2,2' hydrobenzoïne est isolée après élimination de l'excès de méthanol et du méthoxysilane formé; puis par RMN on a dosé, par intégration, les protons situés sur les atomes de carbone porteurs des groupes hydroxyles de la diméthyl-2,2' hydrobenzoïne.

Nous avons trouvé: forme *thréo* [$\delta(\text{H})$ 4.71 ppm] 49%; forme *érythro* [$\delta(\text{H})$ 5.00 ppm] 51%.

Dans le cas de l'*ortho*-chlorobenzaldéhyde, nous avons effectué la méthanolyse du dérivé de duplication comme ci-dessus; puis après avoir éliminé l'excès de méthanol et le méthoxytriéthylsilane nous avons transformé (rdt. 92%) le mélange des diols en leurs dioxolannes [24], (Eb. 162-164°C/1 mm Hg). Nous avons analysé ceux-ci par RMN; pour le dérivé *cis*, correspondant à la forme *érythro* du diol, δ 5.97 ppm; pour le dérivé *trans*, correspondant à la forme *thréo* du diol, δ 5.20 ppm; quant aux pourcentages des dioxolannes *cis* et *trans* ils se révèlent sensiblement identiques (*cis* 48%, *trans* 52%) ce qui implique, ici encore, que les deux formes *érythro* et *thréo* du dérivé disiloxyé hydrobenzoïque de départ étaient elles-mêmes en quantités sensiblement égales.

Bibliographie

- 1 R. Bourhis et E. Frainnet, J. Organometal. Chem., 86 (1975) 205.
- 2 E. Frainnet et R. Bourhis, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 309.
- 3 J. Bonastre, E. Frainnet et R. Calas, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 1533.
- 4 E. Lukevics, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser., 1 (1963) 111.
- 5 E. Frainnet et R. Bourhis, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 574.
- 6 I.I. Lapkin, T.N. Povarnitsyna et G.Ya. Anvarova, Zh. Obshch. Khim., 35 (1965) 1835.
- 7 I.I. Lapkin et T.N. Povarnitsyna, Zh. Obshch. Khim., 38 (1968) 643.
- 8 R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre, C.R. Acad. Sci., 251 (1960) 2987.
- 9 E. Frainnet, "IIème Symposium Int. sur la Chimie des Composés Organiques du Silicium", I.U.P.A.C., 19 (1969) 489.
- 10 I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 16 (1972) 938.
- 11 E. Frainnet et R. Bourhis, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 2134.
- 12 E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dédier, J. Organometal. Chem., 85 (1975) 297.
- 13 N.E. Glushkova et N.P. Kharitonov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1 (1967) 88.
- 14 N.E. Glushkova, N.P. Kharitonov, N.I. Volchinskaya, A.I. Dintses, V.N. Tregubova et Z.M. Stolyar, Kremniorg. Mater., (1971) 76.

- 15 N.E. Glushkova, N.P. Kharitonov et E.I. Zkharova, *Kremniiorg. Mater.*, (1971) 79.
- 16 N.E. Glushkova, N.P. Kharitonov et V.N. Tregubova, *Zh. Obshch. Khim.*, 43 (1973) 1075.
- 17 E.H. Sommer, *Brevet U.S. 2 831 811*, 15-Avril 1958.
- 18 J.D. Citron, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 638.
- 19 J. Causse, *Thèse Doctorat ès Sc. Phys.*, Bordeaux, 1969, p. 95.
- 20 B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov et M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178.
- 21 R.O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.
- 22 H. Kunh et K. Rebel, *Ber. Chem.*, 60 (1927) 2390.
- 23 H. Wren et J.C. Still, *J. Chem. Soc.*, 103 (1913) 1770.
- 24 J. Chucho, G. Dana et M.R. Monot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3300.