

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

IV. ÉTUDE DU MÉCANISME POUR DES DÉRIVÉS DE LA FORME $R_nSi\Sigma_{4-n}$

M. B. LACOUT-LOUSTALET, J. P. DUPIN, F. MÉTRAS* 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

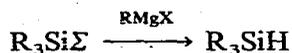
At a temperature $> 100^\circ$ the transformation of triorganosilanes of the type $R_3Si\Sigma$ ($\Sigma = Cl$ or OCH_3) into hydrogenosilanes R_3SiH by tert-butylmagnesium chloride proceeds by two simultaneous processes: the direct reduction by the organomagnesium compound and the indirect reduction by the magnesium hydride coming from the thermic decomposition of the Grignard reagent. These results can be generalised to the reductive action of various sterically hindered Grignard reagents: $R = C_6H_{11}$, C_5H_9 , $i-C_3H_7$.

RÉSUMÉ

La transformation pour une température $> 100^\circ$ de triorganosilanes du type $R_3Si\Sigma$ ($\Sigma = Cl$ ou OCH_3) en hydrogénosilanes R_3SiH par le chlorure de tert-butylmagnésium fait intervenir deux processus réactionnels simultanés; la réduction directe par l'organomagnésien et la réduction indirecte par l'hydrure de magnésium résultant de la dégradation thermique du réactif de Grignard. Ces résultats peuvent être généralisés à l'action réductrice de divers autres organomagnésiens à groupes organiques encombrants: $R = C_6H_{11}$, C_5H_9 , $i-C_3H_7$.

Dans une publication précédente¹, nous avons montré que des systèmes chimiques du type $R_nSi\Sigma_{4-n}$ ($n \neq 0$; $\Sigma = Cl$ ou OCH_3) non évolutifs à température ordinaire, donnent lieu au dessus de 80° , à des transformations non classiques au cours desquelles une ou plusieurs liaisons $Si-\Sigma$ sont réduites en liaisons $Si-H$. En analysant l'ensemble des processus mis en évidence, il nous est apparu que l'étude de leur mécanisme pourrait être envisagée sans perdre un caractère de généralité, sur les dérivés triorgano siliciés du type $R_3Si\Sigma$. Nous examinerons donc le mécanisme des transformations:

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



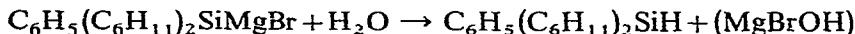
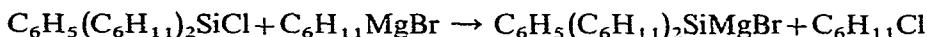
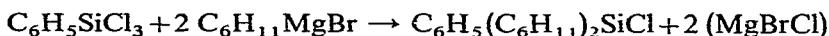
Dans ce but, nous rappellerons en premier lieu l'ensemble des hypothèses de mécanisme que l'on pouvait avancer pour expliquer cette réduction et nous confronterons ces hypothèses à des résultats expérimentaux. Nous serons alors amenés à écarter certaines d'entre elles et nous établirons l'intervention d'un mécanisme tenant compte de deux processus réactionnels simultanés. Toutefois, cette étude détaillée devra être faite sur un modèle de réaction bien défini; nous avons choisi le cas de l'action de $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ sur $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$; puis nous généraliserons les résultats obtenus à différents cas de l'action réductrice des organomagnésiens sur les triorganochloro et alkoxysilanes.

LES HYPOTHÈSES DE MÉCANISME

I. Étude bibliographique

A. Échange fonctionnel (intermédiaire à liaison Si-Mg)

Cusa et Kipping² étudiant l'action du bromure de cyclohexylmagnésium à 160° pendant 4 heures sur le phényltrichlorosilane ont observé, parmi les produits de réaction, la formation du phényldicyclohexylsilane. Ils l'interprètent en supposant le passage par une liaison Si-Mg qui conduirait par hydrolyse à la liaison Si-H observée, selon :



Ces travaux ont été repris et généralisés par Harvey et ses collaborateurs³ qui réfutent cette hypothèse car entre autres insuffisances elle n'explique pas la formation du cyclohexène qui accompagne celle de $C_6H_5(C_6H_{11})_2SiH$ lors de la réduction de $C_6H_5SiCl_3$ par des réactifs de Grignard $RMgX$ à groupes organiques encombrants.

B. Effet du solvant

On peut envisager également, pour justifier la formation de la liaison Si-H, l'arrachement d'un proton au solvant (le plus souvent, l'éther diéthylique). Cela paraît difficile; cependant Applequist⁴ d'une part et Bouas-Laurent et collaborateurs^{5,6} d'autre part, ont observé par action du phényllithium et d'organomagnésiens divers sur le dibromo-9,10' bianthracène, la transformation des liaisons C-Br en liaisons C-H et ont admis le prélèvement, au cours de la réaction, d'un hydrogène au solvant (éther diéthylique ou heptane).

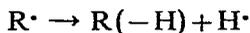
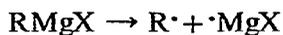
Seyferth et Prokai⁷ font aussi appel au solvant pour expliquer la réduction du dibromo-7,7 norcarane en bromonorcarane (*cis* et *trans*) par le bromure de méthylmagnésium dans le tétrahydrofurane.

En chimie organosilicique, Calas et collaborateurs⁸ montrent que le chlorure de phénylmagnésium obtenu dans le chlorobenzène, réagissant sur le triméthylchlorosilane, conduit notamment au triméthylsilane et admettent le passage par le radical libre $Me_3Si\cdot$ qui fixe un hydrogène emprunté au solvant.

C. Mécanisme radicalaire

Une interprétation de la réduction par un processus radicalaire pourrait se

faire, par exemple, de la façon suivante :

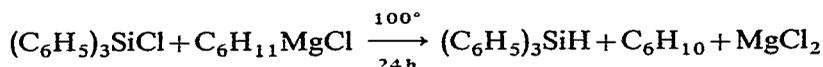


R[•] provenant de la dégradation du magnésien ; ce mécanisme expliquerait la formation d'oléfine R(-H).

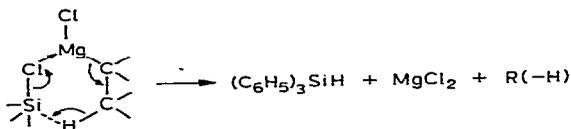
Pendant, Bryce-Smith⁹ a montré que la décomposition thermique des magnésiens est très peu radicalaire ; en effet, en présence de cumène par exemple, on n'obtient que de petites quantités de bicumène.

D. Transfert électronique concerté

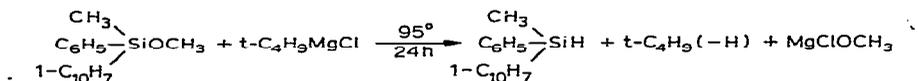
Brook et Wolfe¹⁰ ont étudié la réaction suivante :



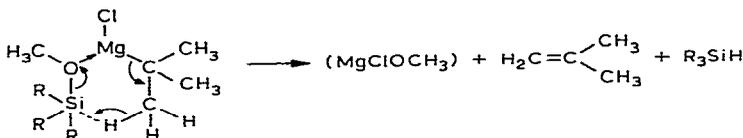
Pour expliquer cette réduction, ils ont proposé un mécanisme de transfert électronique concerté faisant intervenir l'un des H en position β du Mg dans l'organomagnésien.



Harvey et ses collaborateurs³ proposèrent le même schéma pour rendre compte de la réduction du phenyltrichlorosilane en dialkylphenylsilane par action de divers magnésiens encombrés (R = cyclohexyle, cyclopentyle, isopropyle et tert-butyle). D'autre part, Sommer¹¹ a étudié l'action du chlorure de tert-butylmagnésium sur 1,1-naphthylméthylphénylméthoxysilane optiquement actif. Il a observé une réduction :

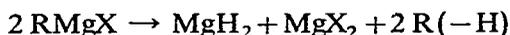


avec rétention de configuration. Pour cette réaction, Sommer a proposé un mécanisme identique à celui avancé par Harvey.

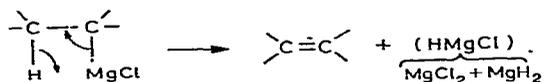


E. L'hydrure de magnésium, agent réducteur

La décomposition thermique des magnésiens a été étudiée par Wiberg et Bauer¹² puis par Freundlich et Claudel¹³ qui l'exprimentent de la façon suivante :



Le mécanisme proposé pour cette décomposition est généralement un transfert à quatre centres.



Dans cette hypothèse, il y a formation d'oléfine R(-H) et d'hydrure de magnésium. Lefrancois et Gault¹⁴ ont étudié d'une façon très complète la réaction de pyrolyse des organomagnésiens et en particulier le dégagement gazeux qu'elle provoque. Ces auteurs ont observé que cette réaction conduit principalement à l'oléfine R(-H) accompagnée de paraffine RH mais aussi à des polymères, surtout oléfiniques de bas poids moléculaire, mais ne constituant que moins de 10% du dégagement total. La formation d'un petit nombre de ceux-ci fait intervenir des mécanismes radicalaires.

Il nous a semblé très important d'étudier l'éventualité d'une réduction s'effectuant sous l'action du dérivé hydrogéné du magnésium formé lors de cette décomposition thermique.

Remarque. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est délicat de prendre position sur la nature exacte du dérivé de magnésium :



l'existence de la molécule de MgH_2 ne peut être mise en doute alors que celle de HMgX est encore incertaine. Certains auteurs^{15,16} qui en ont fait mention ont admis son existence en se fondant sur les travaux de Jolibois¹⁷ qui avait été le premier chercheur à la signaler mais en supposant seulement l'existence de IMgH . Plus tard, Wiberg et Bauer¹⁸ ont affirmé avoir isolé le diéthérate $\text{HMgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ mais sa très mauvaise stabilité a empêché la réalisation de travaux rendant son existence plus certaine. Plus récemment, Firestone¹⁹ a observé des réductions à partir du pyrolysat de solutions étherées de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Il suppose que HMgBr est l'agent réducteur; il a cependant vainement tenté d'apporter la preuve du rôle de ce composé. Enfin plus récemment, Risaliti et ses collaborateurs²⁰ obtenant des réductions sous l'action de composés magnésiens aromatiques à basse température ont pu expliquer la stéréochimie de ces réactions en supposant, l'élimination d'une molécule HMgBr qui ensuite jouerait un rôle réducteur. En fait, si l'élimination d'une molécule de HMgBr peut être envisagée, aucune preuve de l'action réductrice de HMgBr sous cette forme définie n'est apportée.

En conséquence l'intervention de HMgX restant hypothétique, nous conviendrons d'écrire que l'agent réducteur dans le produit de décomposition thermique de l'organomagnésien est " MgH_2 ".

II. Étude critique des hypothèses

A. Hypothèse du passage par un intermédiaire à liaison Si-Mg

Pour étudier l'éventualité de cette hypothèse nous avons tout d'abord fait appel à la spectrographie infra-rouge. En effet les composés à liaisons Si-H peuvent être caractérisés par plusieurs vibrations: vibration fondamentale de valence $\nu(\text{SiH})$, vibrations de déformation δ et γ de Si-H. La vibration de valence $\nu(\text{SiH})$ donne lieu à une bande d'absorption fine, donc pouvant être repérée avec une bonne précision et très intense, ce qui permet sa détection en solution dans des conditions de très faible concentration.

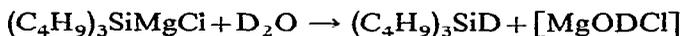
Nous avons réalisé un montage permettant l'analyse infrarouge permanente

du milieu réactionnel dans des conditions excluant l'hydrolyse fortuite. Nous avons envisagé l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur:

- (a). Le phényltrichlorosilane: repérage de la bande $\nu(\text{SiH})$ de $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiH}$ à 2100 cm^{-1} .
 (b). Le cyclohexyltrichlorosilane: repérage des bandes $\nu(\text{SiH})$ de $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SiH}_2$ à 2107 cm^{-1} et $\nu(\text{SiH})$ de $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SiH}$ à 2081 cm^{-1} .

L'analyse spectrale a montré dans les deux cas la présence de bandes $\nu(\text{SiH})$ avant toute hydrolyse, ce qui permet de rejeter l'éventualité du passage transitoire par un intermédiaire à liaison Si-Mg.

Par ailleurs nous avons effectué une hydrolyse par D_2O dans le cas de la réduction du tributylméthoxysilane par le chlorure de tert-butylmagnésium. L'hypothèse d'un intermédiaire à liaison Si-Mg se traduirait par les réactions:



où l'on voit que le deutérium du silane formé ne peut provenir ni du solvant ni du magnésien mais de l'eau.

TABLEAU 1

RÉDUCTION SUIVIE D'UNE HYDROLYSE À L'EAU LOURDE

Réactifs	t (°C)	Temps (h)	Résultats IR	Rdt. en $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$ (%)
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ (0.05 mole) + $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$ (0.009 mole)	120	$\frac{3}{4}$	Bande SiH à 2100 cm^{-1} très forte; pas de bande SiD	100

Les résultats d'une réaction de réduction suivie d'une hydrolyse à l'eau lourde sont rassemblés dans le Tableau 1. La réduction quantitative s'est produite avant l'hydrolyse puisque nous n'observons pas du tout de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiD}$, ce qui suffit pour rejeter l'hypothèse de la formation d'un composé intermédiaire à liaison Si-Mg.

B. Hypothèse de l'arrachement d'un proton au solvant

Si nous retenons l'hypothèse d'une réduction par le solvant, celle-ci doit avoir lieu quel que soit le groupe organique de l'organomagnésien qui provoque la réduction.

Il nous a alors semblé intéressant d'effectuer une réaction avec un magnésien particulièrement peu réducteur. Nous avons choisi le chlorure de néopentylmagnésium; en effet, celui-ci ne possède pas d'H en β du Mg et ne peut donc réduire par transfert cyclique. D'autre part, ce groupe organique ne peut pour la même raison, se dégrader thermiquement dans les conditions où nous opérons et conduire à MgH_2 . Les résultats sont donnés dans le Tableau 2. Cette réduction quasi nulle, obtenue dans le cas où seul le solvant aurait pu la provoquer, montre que celui-ci n'a pratiquement aucun rôle dans la réaction étudiée.

Remarque. Nous avons vérifié en RMN l'absence de chlorure de tert-pentylmagnésium dans le chlorure de néopentylmagnésium de départ. En effet, le groupe-

ment néopentyle peut s'isomériser dans certaines conditions en tertioamyle. Ceci aurait faussé l'interprétation des résultats puisque le chlorure de tert-pentylmagnésium (possédant des H en β du Mg) aurait pu avoir une action réductrice sur $(C_4H_9)_3SiOCH_3$.

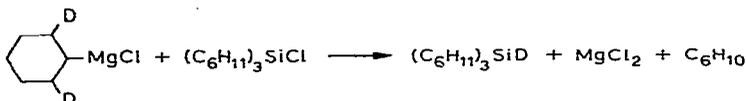
Par ailleurs nous avons envisagé l'éventualité de cette hypothèse en faisant

TABLEAU 2

ACTION DE $t-C_4H_9CH_2MgCl$ SUR $(n-C_4H_9)_3SiOCH_3$ À 160°

Réactifs	t (°C)	Temps (h)	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$ (%)
$t-C_4H_9CH_2MgCl$ (0.05 mole) + $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ (0.009 mole)	160	2½ dans $(C_2H_5)_2O$	1

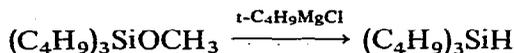
appel à une molécule marquée par du deutérium. Nous avons effectué la réduction du tricyclohexylchlorosilane par du chlorure de cyclohexylmagnésium β deutérié. Cette réaction conduit au tricyclohexylsilane deutérié :



Toutefois la synthèse du magnésien deutérié, que nous décrivons en appendice, ne nous a pas permis d'obtenir ce produit marqué sélectivement en β du magnésium et le taux de deutériation de la position β n'est pas connu avec une très bonne précision. Néanmoins le fait que le tricyclohexylsilane obtenu soit deutérié montre que la réduction des liaisons $SiCl$ fait intervenir des atomes H en provenance de la molécule d'organomagnésien.

C. Éventualité de processus radicalaires

(1). Réactions effectuées en présence d'initiateurs. Nous avons déjà rappelé que selon Bryce-Smith⁹ la dégradation thermique des magnésiens ne se fait pas d'une manière radicalaire. Cependant, pour étudier l'éventualité de processus radicalaires dans nos réactions de réduction, nous avons effectué l'une d'entre elles :

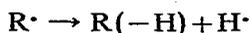
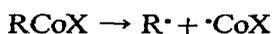
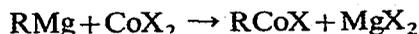


en présence d'initiateurs de réactions radicalaires et nous avons comparé le rendement à celui de la réaction effectuée dans les mêmes conditions de température et de durée mais sans initiateur.

Remarquons que nous avons effectué les réductions dans des conditions expérimentales telles que le rendement (sans initiateur) soit faible (20 à 30 %), ceci pour pouvoir déceler une éventuelle augmentation du rendement de la réaction sous l'effet de l'initiateur.

Nous avons utilisé deux initiateurs :

(a). Le chlorure de cobalt: Karach²¹ a montré l'initiation de réactions radicalaires avec des magnésiens (réaction avec les éthers-oxydes en particulier) en présence de certaines quantités de $CoCl_2$ entraînant le passage par un cobaltien intermédiaire.



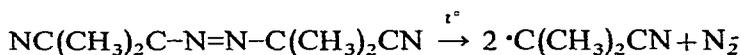
Dans les mêmes conditions nous avons conduit deux réductions dont une en présence de CoCl_2 (desséché à l'anhydride acétique). Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

RÉDUCTION DE $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$ PAR $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ SEUL ET EN PRÉSENCE DE CoCl_2

Conditions expérimentales	Initiateur CoCl_2	Rdt. en $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$ (%)
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ (0.05 mole)	Oui	20
+ $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$ (0.009 mole) (110°, 2 h)	Non	20

(b). *Lazobis(isobutyronitrile) AIBN*: Rappelons que sous l'action de la chaleur l'AIBN se décompose en donnant des radicaux libres:



La réduction du méthoxytributylsilane par le chlorure de tert-butylmagnésium seul et en présence de cet initiateur a donné les résultats rassemblés dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

RÉDUCTION DE $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$ PAR $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ SEUL ET EN PRÉSENCE D'AIBN

Conditions expérimentales	Initiateur AIBN	Rdt. en $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiH}$
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ (0.05 mole)	Oui	30%
+ $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOMe}$ (0.009 mole) (120°, $\frac{1}{4}$ h)	Non	30%

(2). *Réactions effectuées en présence de cumène*. Une réaction dont le mécanisme est radicalaire, effectuée en présence de cumène, conduit à la dimérisation de ce dernier (formation de bicumène). En employant ce capteur de radicaux, Bryce-Smith⁹ avait montré que certains processus chimiques faisant intervenir des réactifs de Grignard étaient peu ou pas radicalaires.

Nous avons repris cette décomposition en présence de cumène dans le cas du chlorure de cyclohexylmagnésium: il n'y a pas eu formation de bicumène. En faisant réagir du tributylchlorosilane avec ce magnésien, toujours en présence de cumène, nous avons observé la réduction de la liaison SiCl sans qu'il y ait formation de bicumène.

De la même façon, la réduction du tributylméthoxysilane sous l'action du chlorure de tert-butylmagnésium s'effectue sans qu'il y ait formation de bicumène.

En conclusion l'ensemble des expériences citées ci-dessus montre que le mécanisme de réduction ne passe pas par des intermédiaires radicalaires.

D. Comportement des composés organomagnésiens dans les conditions expérimentales des réactions de réduction

Dans les trois paragraphes précédents nous avons pu repousser l'éventualité d'une intervention d'un réactif magnésien silicié, du solvant ou d'un processus radicalaire. Les deux autres hypothèses font intervenir l'organomagnésien lui-même. Il nous a alors semblé important de connaître le comportement de ce composé, placé dans les conditions thermiques caractérisant nos expériences.

(1). *Comparaison de la stabilité thermique à 160° de divers organomagnésiens.*

Dans cette étude nous définissons le taux de décomposition comme le rapport entre le volume ou le poids d'oléfine recueillie pour une température et une durée de chauffage déterminées et le volume ou le poids d'oléfine obtenu par décomposition totale.

TABLEAU 5

COMPARAISON DES STABILITÉS THERMIQUES DE QUELQUES ORGANOMAGNÉSIENS

RMgCl	Nombre de moles RMgCl	R(-H) obtenu 2 h à 160°	R(-H) obtenu décomp. totale	Taux (%)
C ₆ H ₁₁ MgCl	0.25	9.3 g	19.8 g	47
C ₅ H ₉ MgCl	0.25	8.2 g	16.1 g	51
i-C ₃ H ₇ MgCl	0.18	2200 cc	4200 cc	52
t-C ₄ H ₉ MgCl	0.10	2100 cc	2100 cc	100
n-C ₄ H ₉ MgCl	0.10	0 cc		0

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5. Ces résultats mettent en évidence deux faits expérimentaux :

- La dégradation thermique des organomagnésiens dont nous avons vérifié le caractère réducteur (C₆H₁₁MgCl, C₅H₉MgCl, i-C₃H₇MgCl) intervient effectivement à 160°.
- La stabilité thermique semble dépendre très nettement de la classe du carbone lié à l'atome de magnésium, ce qui permet de donner par ordre de stabilité décroissante la séquence suivante :



(2). *Courbes de décomposition thermique du chlorure de cyclohexylmagnésium et du chlorure de tert-butylmagnésium.* Pour les deux composés organomagnésiens les plus facilement décomposés nous avons mesuré le taux de décomposition pour des durées de chauffage de deux heures à des températures de 80 à 160°. Les courbes obtenues sont indiquées sur la Fig. 1. Nous constatons en particulier que le chlorure de tert-butylmagnésium est le magnésien le plus sensible à l'action thermique et qu'il est entièrement dégradé après deux heures de chauffage à 160°. Sa courbe de dégradation qui présente une brusque augmentation de pente vers 120° montre qu'il existe pratiquement un seuil de température à partir duquel la dégradation est très sensible à l'élévation de température.

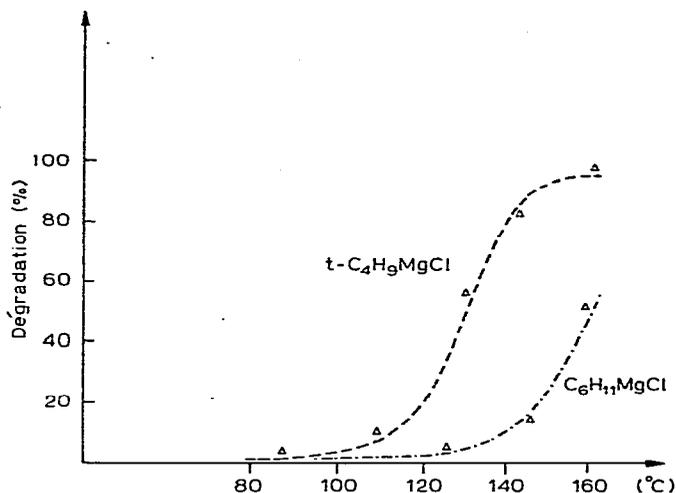


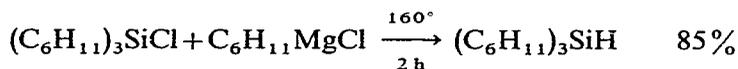
Fig. 1. Courbe de décomposition thermique du chlorure de tert-butylmagnésium et du chlorure de cyclohexylmagnésium. Durée de chauffage: 2 heures.

E. Étude du rôle des atomes H en β du Mg dans l'organomagnésien

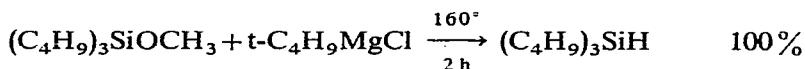
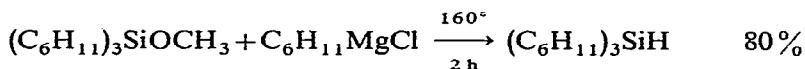
L'étude de la stabilité thermique des organomagnésiens apporte des résultats intéressants quant à l'éventualité d'une réduction par l'intermédiaire du produit de la décomposition, mais un tel mécanisme, comme celui d'une réduction directe par transfert cyclique fait intervenir un atome H en β du magnésium (cf. § I-D et I-E). En conséquence des études séparées de l'une ou l'autre de ces deux hypothèses ne sont plus possibles. Nous les aborderons donc simultanément en prenant toutefois la précaution d'effectuer tous nos essais dans le cas d'une réaction bien définie afin que les résultats soient comparables.

(1). *La réaction. (a). Choix des réactifs.* Des résultats observés lors de notre précédente étude¹ nous pouvons retenir les réactions suivantes qui conduisent au produit de réduction avec un bon rendement :

dans le cas d'un triorganochlorosilane :



dans le cas d'un triorganométhoxysilane :



Cette troisième réaction qui s'effectue quantitativement et sans donner lieu à la formation de produit d'alkylation nous a paru la plus appropriée pour effectuer l'étude du mécanisme.

(b). *Recherche des conditions expérimentales optimales pour l'étude du mécanisme.* La réaction retenue a été étudiée en faisant varier les conditions de température et de

durée afin de déterminer la plus basse température pour laquelle la réduction est quasi totale en deux heures. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6. Ces résultats montrent que la réduction commence pour une température du bain d'environ 95°. Pour un chauffage de deux heures, il semble nécessaire de dépasser 110° pour obtenir une réduction quasi totale. Pour envisager l'étude de la réduction, nous avons retenu la température de 120° afin de pouvoir travailler dans des limites raisonnables de temps.

TABLEAU 6

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DURÉE DE CHAUFFAGE SUR LA RÉDUCTION DE $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ PAR $t-C_4H_9MgCl$

Réactifs	Température du bain (°C)	Durée du chauffage (h)	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$ (%)
$t-C_4H_9MgCl$	160	2	100
(0.1 mole)	110	2	90
+	100	40	90
$(C_4H_9)_3SiOCH_3$	94	48	60
(0.017 mole)	80	48	0

(c). *Résultats expérimentaux.* Nous avons d'abord fait une étude du pourcentage de réduction en fonction du temps de chauffage. En même temps nous avons mesuré la quantité d'isobutène dégagé. Les résultats sont réunis dans le Tableau 7. Ce tableau permet de tracer la courbe du pourcentage de réduction en fonction du temps (Fig. 2). Cette courbe montre que la réaction se fait très rapidement entre $\frac{1}{4}$ h et $\frac{1}{2}$ h de chauffage à 120°. En une heure, la réaction est pratiquement terminée, c'est pourquoi nous avons choisi les conditions 120°, 1 heure pour faire une étude plus approfondie du mécanisme.

TABLEAU 7

INFLUENCE DE LA DURÉE DE CHAUFFAGE SUR LA RÉDUCTION À 120° DE $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ PAR $t-C_4H_9MgCl$

Réactifs	Durée du chauffage (h)	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$ (%)	Volume d'isobutène recueilli (cc)
$t-C_4H_9MgCl$	2	100	670
(0.1 mole)	1	96	440
+	$\frac{1}{2}$	85	240
$(C_4H_9)_3SiOCH_3$	$\frac{1}{4}$	30	50
(0.017 mole)	0 ^a	5	0

^a Précisons que le temps de chauffage est mesuré à partir du moment où la température désirée (ici 120°) est atteinte: le temps 0 correspond en fait à une heure d'élévation de température.

Dans l'une comme dans l'autre des deux hypothèses retenues pour l'instant, la réduction doit être liée au nombre d'atomes H en β de Mg que possède l'organo-magnésien et à sa stabilité thermique, laquelle dépend de la classe du carbone fonctionnel. Nous avons, pour vérifier cela, envisagé une série de réductions de $(C_4H_9)_3-$

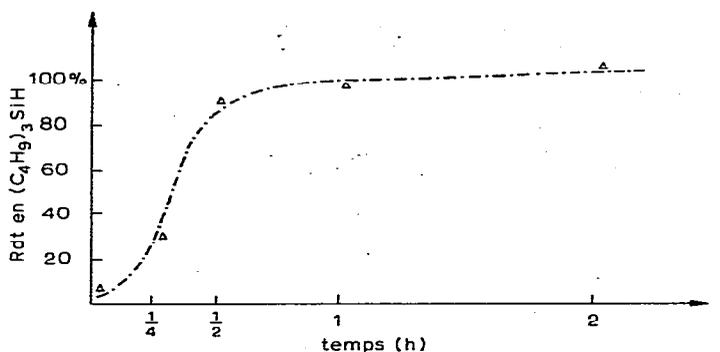


Fig. 2. Courbe de réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ par $t-BuMgCl$ à 120° .

$SiOCH_3$ par des organomagnésiens possédant un nombre différent d'atomes H en β et par conséquent fonctionnels de classes différentes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 8. Nous remarquons, dans ce tableau, que les trois premiers organomagnésiens, qui possèdent des atomes H en β très mobiles (groupes secondaire et tertiaire) et nombreux réduisent bien; au contraire C_4H_9MgCl qui n'a que deux H en β peu mobiles, réduit mal; enfin $t-C_4H_9CH_2MgCl$ qui n'a pas du tout d'H en β ne réduit pas. On montre donc bien que la réduction de l'alcoxysilane dépend de la présence et du nombre d'atomes H en β du Mg, sans que l'on puisse pour autant préjuger du mécanisme.

TABLEAU 8

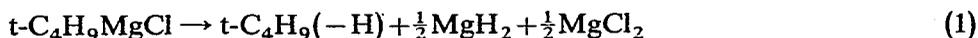
ACTION COMPARÉE DE DIVERS MAGNÉSIEUS SUR $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ DANS LES MÊMES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ($160^\circ/2h$)

Magnésiens	Nombre d'H en β	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$ (%)	Alkylation (%)
$t-C_4H_9MgCl$	9	100	0
$i-C_3H_7MgCl$	6	90	0
$C_6H_{11}MgCl$	4	80	0
C_4H_9MgCl	2	12	40
$t-C_4H_9CH_2MgCl$	0	1	0

(2). *Corrélations entre volume d'isobutène dégagé pendant la réaction et pourcentage de réduction.* Il est apparu rapidement que nous ne pourrions confirmer ou réfuter séparément les deux dernières hypothèses que par la considération du volume d'oléfine dégagé et du pourcentage de réduction qui fournissent, comme nous allons le voir, des données chiffrées intéressantes.

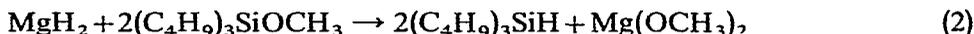
(a). *Les réactions.* La réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ par $t-C_4H_9MgCl$ peut faire simultanément intervenir les réactions suivantes:

(i). *La dégradation d'une partie de $t-C_4H_9MgCl$*

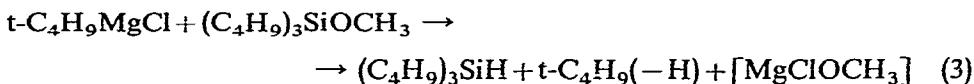


Elle intervient à coup sûr, quel que soit le mécanisme envisagé. Elle libère D cc d'isobutène.

(ii). *Dans l'hypothèse d'une réduction par MgH_2* : l'action sur le méthoxysilane d'une partie de MgH_2 formé par décomposition:



(iii). *Dans l'hypothèse d'un transfert*: la réaction sur le méthoxysilane d'une partie de $t-C_4H_9MgCl$ qui n'a pas été décomposée:



Elle libère T cc d'isobutène.

(b). *Résultats des mesures*. La dégradation ne peut être directement mesurée puisque le dégagement d'isobutène D qui lui correspond est confondu avec T . Nous avons envisagé de mesurer D en dégradant du magnésien seul au cours d'une réaction qui sert de référence à la réduction. Les conditions physiques de cette référence doivent être les plus proches possible de celles de la réduction. Parmi ces conditions, la basicité joue un rôle particulièrement important car elle conditionne la complexation du magnésien. Dans notre cas le méthoxysilane que nous ajoutons a sensiblement même basicité* que l'éther de structure du magnésien²². Il ne modifiera donc pas profondément cette caractéristique du milieu. Par contre, au moment de l'élimination, par distillation, du solvant le méthoxysilane, de haut point d'ébullition, intervient en conservant l'homogénéité du milieu dans lequel le magnésien se dégrade.

Dans la manipulation de référence, nous devons donc placer un composé inerte du point de vue chimique mais qui, tout en conservant au milieu sa basicité assurera son homogénéité lors de la décomposition thermique du magnésien. Nous avons pensé employer: soit l'éther di-*n*-octylique qui a sensiblement même basicité que l'éther éthylique²³, donc que $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ mais qui en diffère par le point d'ébullition; soit $(C_4H_9)_3SiH$ dont la très faible basicité ne modifiera pas sensiblement celle du milieu mais dont le point d'ébullition sera très comparable à celui de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$. Des expériences ont montré que la dégradation du magnésien en présence de l'un ou l'autre de ces composés est identique et plus faible que si le magnésien est seul.

Pour la suite de nos mesures nous avons employé $(C_4H_9)_3SiH$ qui est en outre le produit de la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$. En pratique les deux réactions seront faites simultanément en utilisant la même source de chauffage (bain d'huile). À 120° en une heure, dans le cas d'une réduction quantitative de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$, nous observons les résultats présentés dans le Tableau 9 (la manipulation a été répétée plusieurs fois, ce qui a permis d'établir les incertitudes sur les volumes de gaz recueillis).

(c). *Essai d'interprétation*.

(i). *Hypothèse de la réduction par MgH_2* : Nous avons: la réaction (1) qui dégage D cc d'isobutène; la réaction (2) qui n'en dégage pas. Nous devrions recueillir dans cette hypothèse $V = D$ cc de gaz. Or nous avons obtenu $V = 490$ cc pour $D = 180$ cc.

* La mesure de la basicité relative a été déterminée par spectroscopie infrarouge. Cette technique permet une comparaison indirecte des basicités de l'atome d'oxygène de ces éthers en mesurant un déplacement de fréquence d'absorption de la liaison O-H d'un donneur de proton, ici le méthanol. Ce déplacement trouve son origine dans l'établissement d'une liaison par pont hydrogène entre le méthanol et l'oxygène de l'éther.

TABLEAU 9

RÉSULTATS DES MESURES D'ISOBUTÈNE

Réactifs	Rdt. en (C ₄ H ₉) ₃ SiH (%)	Isobutène recueilli (cc)
t-C ₄ H ₉ MgCl (0.1 mole)	98	490 ± 15
+ (C ₄ H ₉) ₃ SiOCH ₃ (0.017 mole)		
t-C ₄ H ₉ MgCl (0.1 mole)		180 ± 8
+ (C ₄ H ₉) ₃ SiH (0.017 mole)		

(ii). *Hypothèse de la réduction par transfert*: Elle se traduit par: la réaction (3) qui libère T cc d'isobutène; la réaction (1) qui libère D cc d'isobutène. Dans le cas d'une réduction à 98 %, la réaction (3) doit produire, compte tenu des quantités de départ: $T = 410$ cc d'isobutène. Nous devons par conséquent recueillir au total:

$$V = T + D = 410 + 180 = 590 (\pm 8) \text{ cc d'isobutène.}$$

Or nous observons 490 cc.

Nous constatons que les résultats expérimentaux ne s'identifient pas aux résultats attendus dans le cas de l'une ou de l'autre des deux hypothèses envisagées.

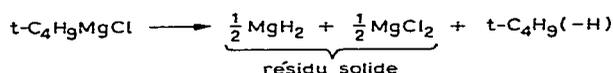
Nous pouvons remarquer que le volume de gaz recueilli (490 cc) est d'une part trop élevé pour être expliqué par la simple décomposition de l'organomagnésien avec réduction sous l'action de MgH₂ formé, et d'autre part insuffisant pour correspondre à la décomposition accompagnée de façon indépendante par une réduction directe (par transfert cyclique). Cependant, nous pouvons penser que le dégagement gazeux excédant celui de la décomposition $490 - 180 = 310$ cc peut expliquer une part de la réduction ($310/410 = 76\%$) par transfert: le reste de la réduction étant dû à un autre processus, probablement par l'intermédiaire de MgH₂.

Pour étudier cette hypothèse plus complexe, nous avons envisagé une série de réactions qualitatives complémentaires tendant à confirmer l'existence de chacun des deux processus.

(3). *Mise en évidence du rôle de MgH₂*. Nous avons essayé de confirmer directement l'intervention de MgH₂ au cours de la réduction par t-C₄H₉MgCl de (C₄H₉)₃-SiOCH₃ en faisant réagir celui-ci sur les produits de dégradation thermique totale de t-C₄H₉MgCl.

(a). *Préparation de MgH₂*. Dans tous les cas MgH₂ a été préparé en dégradant 50 cc d'une solution 2 N de chlorure de tert-butylmagnésium (soit 0.1 mole) à 160° pendant deux heures. Le dérivé (C₄H₉)₃SiOCH₃ à réduire est ajouté ensuite au résidu solide* provenant de cette dégradation thermique. La réaction de réduction se fait dans l'appareillage habituel décrit dans la partie expérimentale.

* Ce résidu solide n'est pas MgH₂ pur. Nous avons en fait:



(C₄H₉)₃SiOCH₃ se trouve placé ainsi dans des conditions comparables à celles de la réaction de réduction.

(b). *Action de MgH_2 sur $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ en présence d'éthers-oxydes.* Les réactions de réduction ayant été faites à l'aide d'organomagnésiens préparés en solution dans l'éther, c'est à ce type de solvant que nous avons tout d'abord fait appel pour homogénéiser le mélange d'hydrure et de méthoxysilane (Tableau 10).

TABLEAU 10

ACTION DE MgH_2 SUR $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ À 160° EN 2 HEURES EN PRÉSENCE D'ÉTHERS

Conditions expérimentales	Solvant	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$ (%)
MgH_2 (0.1 mole) +	$(C_2H_5)_2O$	5
$(C_4H_9)_3SiOCH_3$ (0.017 mole) (160° , 2 h)	$(C_4H_9)_2O$	0

(i). *En présence d'éther diéthylique.* Dans ce cas, l'éther diéthylique ne sert pratiquement pas à homogénéiser le milieu puisqu'il disparaît complètement lors de l'élévation de température à 160° . Ceci pouvant être cause de la faible réduction obtenue, nous avons renouvelé la même manipulation en présence d'un éther moins volatil.

(ii). *En présence d'éther dibutylique:* Cet éther a un point d'ébullition élevé qui lui permet de rester dans le milieu pendant la réaction et de maintenir le mélange homogène. Cependant, la réduction n'a pas lieu.

(c). *Action de MgH_2 en solution magnésienne thermiquement stable.* Avant de conclure que MgH_2 seul en solution étherée ne pouvait réduire une liaison Si-O, nous avons voulu savoir si MgH_2 remplacé dans une solution magnésienne thermiquement stable ne présentait pas un caractère réducteur plus accentué. Ceci nous a incité à effectuer les expériences suivantes résumées dans le Tableau 11.

TABLEAU 11

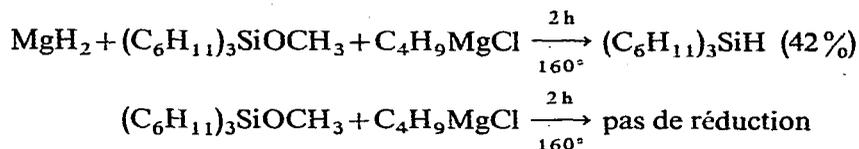
ACTION DE MgH_2 SUR $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ EN PRÉSENCE DE $RMgCl$ STABLES À 160° EN DEUX HEURES^a

$(C_4H_9)_3SiOCH_3$	MgH_2	$RMgCl$	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$ (%)
0.017 mole	0.1 mole	C_4H_9MgCl	100
	0	C_4H_9MgCl	$(C_4H_9)_3SiH$ 12 $(C_4H_9)_4Si$ 40
	0.1 mole	$t-C_4H_9CH_2MgCl$	100
	0	$t-C_4H_9CH_2MgCl$	1

^a Afin de conserver à notre démonstration le plus de généralité possible nous avons vérifié que le tricyclohexylchlorosilane est réduit en tricyclohexylsilane (rendement 70%) sous l'action de MgH_2 à 160° en deux heures à condition que cet hydrure soit placé dans une solution étherée de chlorure de n-butylmagnésium stable dans les conditions de l'expérience.

(α). *Action d' MgH_2 sur $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ en présence de chlorure de n-butylmagnésium.* Nous constatons que MgH_2 réduit très bien en milieu magnésien alors que $n-C_4H_9MgCl$ seul ne peut que réduire partiellement $(n-C_4H_9)_3SiOCH_3$. Pour confirmer cette action de MgH_2 en présence de C_4H_9MgCl , nous avons fait la même

manipulation, mais en présence de tricyclohexylméthoxysilane $(C_6H_{11})_3SiOCH_3$ au lieu de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$. Dans ce cas nous avons :



Ici le rôle de MgH_2 est mieux mis en évidence, par le fait que C_4H_9MgCl employé seul ne réduit pas du tout $(C_6H_{11})_3SiOCH_3$ et que l'alkylation par C_4H_9MgCl est rigoureusement interdite pour des raisons stériques [lesquelles diminuent le pourcentage de réduction : 42% au lieu de 100% avec $(C_4H_9)_3SiOCH_3$].

(β). *Action de MgH_2 sur $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ en présence de chlorure de néopentylmagnésium.* C_4H_9MgCl n'étant pas parfaitement inerte vis-à-vis de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ nous avons envisagé un nouvel essai de réduction par MgH_2 en présence d'un organomagnésien, qui, d'une part ne donne pas de réduction et d'autre part est trop encombrant pour donner une alkylation. Le chlorure de néopentylmagnésium satisfait à ces conditions (il ne peut se dégrader ni réduire directement car il ne possède pas d'H en β du Mg); nous voyons qu'il ne réduit pas $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ à 160° en deux heures.

En résumé les nouveaux résultats obtenus ici (Tableau 11) montrent bien le rôle réducteur de MgH_2 placé dans un milieu organomagnésien, lui-même sans action vis-à-vis de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$.

(γ). *Étude du rôle de C_4H_9MgCl dans la réduction par MgH_2 de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$.* Pour tenter d'expliquer le rôle de C_4H_9MgCl dans la réduction par MgH_2 de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$, nous avons diminué progressivement les quantités de ce magnésien dans un mélange : magnésien/ MgH_2 , et nous avons mesuré les pourcentages de réduction (dans les mêmes conditions opératoires). La courbe dans la Fig. 3 montre que la réduction par MgH_2 est directement liée à la quantité de C_4H_9MgCl présent dans le milieu (MgH_2 est en fort excès : environ 6 fois). Ainsi, il semble qu'une molécule de MgH_2

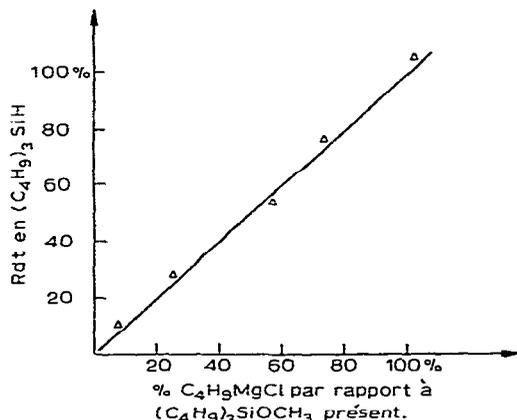
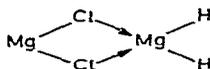
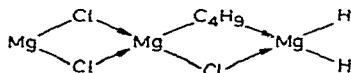


Fig. 3. Rôle de C_4H_9MgCl lors de la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ par MgH_2 .

n'est réductrice que dans la mesure où elle est accompagnée d'une molécule de C_4H_9MgCl . Or, nous avons déjà remarqué que le résidu de dégradation est en fait un complexe entre MgH_2 et $MgCl_2$ que l'on peut écrire ainsi :



On peut donc supposer que le complexe résultant de la dégradation thermique est remplacé, par addition du magnésien primaire, par un complexe plus actif composé d'une mole de C_4H_9MgCl et d'une mole de MgH_2 .



(4). *Essai de mise en évidence d'une réduction directe par transfert cyclique.*

(a). *Réduction par des magnésiens thermiquement stables.* Nous avons cherché à opérer une réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ par un organomagnésien qui se se dégrade pas du tout (mais qui possède des H en β du Mg) pour prouver que la présence de MgH_2 n'est pas indispensable. Rappelons à cet effet un résultat précédemment cité (Tableau 11) : le chlorure de n-butylmagnésium, thermiquement stable réduit à 160° en deux heures $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ dans une proportion de 12%*.

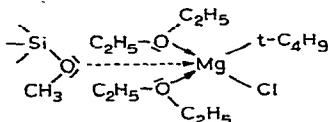
(b). *Action de t- C_4H_9MgCl sur $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ dans le diglyme**.* Nous avons essayé de montrer d'une manière plus directe le passage par un intermédiaire cyclique en réalisant l'expérience suivante (Tableau 12). L'interprétation de cette nulle réduction

TABLEAU 12

RÉDUCTION DE $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ PAR t- C_4H_9MgCl DANS LE DIGLYME

Réactifs	Solvant	t (°C)	Temps (h)	Rdt. en réduction (%)
t- C_4H_9MgCl (0.05 mole) + $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ (0.009 mole)	Diglyme	120	1	0 Traces de $(C_4H_9)_3SiOC_2H_5$

(dans des conditions où nous obtenons une réduction totale en milieu éther diéthylique) peut se faire en considérant que la formation de l'intermédiaire cyclique débute par l'attaque préliminaire d'un doublet de l'oxygène de Si-O-CH₃ sur le magnésium de l'organomagnésien, ce qui entraîne le déplacement de l'éther de structure.



Si nous utilisons le magnésien dans un solvant très complexant (comme le diglyme)

* Le fait, cité précédemment, que le chlorure de néopentylmagnésium ne réduise pas $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ est en accord avec le mécanisme par transfert cyclique faisant intervenir un H en β du Mg. En effet, $(CH_3)_3C-CH_2-MgCl$ ne possédant aucun H en β , il ne peut y avoir transfert.

** $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$.

le déplacement de l'éther de structure ne pourra pas se produire et la formation de l'intermédiaire cyclique sera rendue difficile. C'est bien ce que nous observons.

Cette expérience peut cependant être interprétée différemment. En effet, on peut objecter que l'absence de réduction ne provient pas de l'impossibilité d'un transfert cyclique, mais de l'impossibilité d'une dégradation thermique de l'organo-magnésien, donc de l'absence de MgH_2 dans le milieu.

(c). Action de $t-C_4H_9MgCl$ sur les composés $(C_4H_9)_3SiOR$ avec $R=CH_3$, C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$. Nous avons vu que la forte basicité du solvant inhibe la réduction. Au contraire, une augmentation de basicité de l'oxygène du groupe alcoyle devrait favoriser la formation du complexe intermédiaire. Pour rendre l'oxygène plus basique nous avons pensé étudier la réduction d'alcoxysilanes dans lesquels l'atome d'oxygène est relié à des groupes d'effet +I de plus en plus important: CH_3 , C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$. Nous avons traité les quatre alcoxysilanes par $t-C_4H_9MgCl$ dans les mêmes conditions expérimentales; mais nous remarquons que les groupes qui produisent l'effet I le plus grand sont aussi les plus encombrants. Ceci explique

TABLEAU 13

ACTION DE $t-C_4H_9MgCl$ SUR DIVERS ALCOXYSILANES

Conditions expérimentales	Organomagnésien	Alcoxysilanes	Rdt. en réduction (%)
120° 1 h	$t-C_4H_9MgCl$	$(C_4H_9)_3SiOCH_3$ $(C_4H_9)_3SiOC_2H_5$ $(C_4H_9)_3SiO-i-C_3H_7$ $(C_4H_9)_3SiO-t-C_4H_9$	100 91 32 2.5

que les résultats obtenus (Tableau 13) ne vont pas dans le sens attendu, le fort effet stérique masquant l'effet électronique.

En résumé nous constatons qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir une réaction de réduction totalement indépendante du rôle de MgH_2 pour mettre en évidence celui du transfert seul; toutefois, l'argument le plus convaincant en faveur de ce mécanisme est que MgH_2 n'est pas formé en quantité suffisante pour réduire $(C_4H_9)_3SiOCH_3$.

F. Conclusions. En résumé, cette étude des mécanismes éventuels nous a conduit aux conclusions suivantes:

(1°). Trois des hypothèses formulées peuvent être écartées:

- l'échange fonctionnel;
- la réduction par le solvant;
- un mécanisme radicalaire.

(2°). Les corrélations que nous avons tenté d'établir entre, d'une part, les volumes d'isobutène recueillis au cours des expériences de dégradation de référence et de réduction et, d'autre part, le pourcentage de la réduction, ont montré deux faits:

Ni le mécanisme de transfert cyclique, ni celui de réduction par MgH_2 n'explique complètement la réduction.

Le mécanisme de transfert doit en expliquer une partie (environ 76% au maximum).

- (3°). Les études effectuées sur l'hydrure de magnésium préparé ont montré son excellent pouvoir réducteur lorsqu'il est utilisé en milieu magnésien.
- (4°). D'autres études ont confirmé l'existence d'un mécanisme par transfert, notamment la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ par des magnésiens ne donnant pas de MgH_2 , mais possédant des H en β du Mg.

Ces résultats nous permettent de penser que les deux mécanismes de réduction, directe par transfert, et indirecte par MgH_2 , interviennent de façon complémentaire. La contribution exacte de chacun de ces mécanismes à la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ reste à déterminer puisque, si nous avons grossièrement évalué celle du transfert, la contribution de l'hydrure n'a encore donné lieu à aucune mesure directe.

DÉTERMINATIONS DES MÉCANISMES

I. Méthode de déterminations des mécanismes

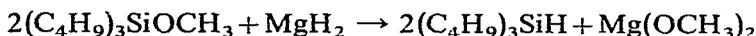
A. Rappels et généralités

Les conclusions que nous avons pu tirer des expériences précédentes ont montré que la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ à 120° sous l'action de $t-C_4H_9MgCl$ était le résultat de deux mécanismes intervenant simultanément: l'un directement par transfert cyclique; l'autre à partir de l'hydrure de magnésium qui se forme par décomposition thermique de l'organomagnésien. Nous avons tenté de définir la part de chacun de ces mécanismes.

Pour connaître, dans le dégagement gazeux qui accompagne la réaction de réduction, la part due au simple chauffage de l'organomagnésien, nous avons conduit parallèlement, dans les mêmes conditions thermiques, une réaction, dite de référence. Dans cette réaction une même quantité d'organomagnésien se trouve placée dans un milieu non susceptible d'être réduit; celui-ci est soumis aux mêmes conditions physiques que la réduction. Nous avons soigneusement mesuré les gaz dégagés.

Rappelons que les mesures de gaz ont déjà permis d'attribuer à une partie du volume dégagé, une origine liée à un transfert cyclique. Mais aucune des données expérimentales n'a permis d'évaluer quantitativement le rôle de l'hydrure de magnésium MgH_2 dans la réduction. Tout au plus, pouvons-nous connaître la quantité d'hydrure qui se forme sous l'effet des conditions thermiques de l'expérience.

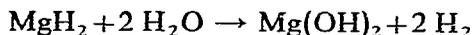
Le problème qui se pose donc est de déterminer quelle part de cet hydrure réagit sur $(C_4H_9)_3SiOCH_3$, selon:



La mesure directe ne peut se faire à partir des composés formés au cours de cette réaction car ils ne sont pas spécifiques du mécanisme de la réduction.

Nous avons envisagé:

- (a). de déterminer quelle est la part de l'hydrure formé qui ne joue pas de rôle réducteur; elle peut être déterminée par le volume d' H_2 dégagé lors de l'hydrolyse:



- (b). d'en déduire, par différence, la quantité de MgH_2 consommé par la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$.

B. Principe de calcul

Nous nous proposons d'effectuer un calcul pour évaluer quantitativement le

rôle que joue chacun des deux mécanismes au cours d'une même réaction de réduction. Ce calcul doit se faire à partir des mesures de l'éthylénique et de l'hydrogène dégagés au cours du chauffage puis de l'hydrolyse des réactions de réduction et de référence. Ceci nous entraîne à admettre à nouveau que la dégradation thermique conduisant à l'hydrure de magnésium est la même dans les deux expériences. Nous opérons en conséquence de façon à réaliser des conditions physiques les plus voisines possibles :

Appareillages identiques.

Même température : les deux appareillages sont placés dans un même bain d'huile.

Même durée : les deux expériences sont conduites simultanément.

Constantes physiques extrêmement voisines caractérisant les deux milieux réactionnels ; en effet dans chaque appareillage sont placées des quantités identiques de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ dans l'un et de $(C_4H_9)_3SiH$ dans l'autre. Les constantes physiques de ces deux derniers produits ne sont pas exactement les mêmes mais sont cependant très voisines.

Les précautions précédentes assurant pratiquement l'identité des conditions physiques, on peut admettre que le processus de dégradation thermique du magnésien dans le milieu ci-dessus défini, n'est pas perturbé par la présence de la substance réductible $(C_4H_9)_3SiOCH_3$.

Il paraît d'autant plus raisonnable de l'admettre que la dégradation est un phénomène thermique ne conduisant en aucun cas à un équilibre (lequel aurait pu être déplacé soit par réaction d'une partie de l'hydrure de magnésium, soit par réaction d'une partie du magnésien).

Signalons enfin que l'on doit tenir compte du fait que dans la réaction de réduction une certaine quantité de magnésien réagit directement par transfert et de ce fait n'est plus soumise à la dégradation thermique ; nous ferons intervenir cette correction.

C. Mesures des volumes gazeux et détermination des rôles respectifs des deux mécanismes

(1). *Analyse des différentes réactions possibles.* Les dégagements gazeux qui accompagnent la réaction de réduction se forment au cours de différents processus réactionnels. Rappelons dans le Tableau 14 ci-après les différentes réactions qui interviennent lors du chauffage, puis de l'hydrolyse :

d'un mélange de $t-C_4H_9MgCl$ et de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ réaction (1)

d'un mélange de $t-C_4H_9MgCl$ et de $(C_4H_9)_3SiH$ réaction (2)

Dans la réaction (1). La réaction par transfert cyclique conduit à un même nombre de moles de $(C_4H_9)_3SiH$ et d'isobutène : soit R_1 . La décomposition thermique de l'organomagnésien qui n'entraîne pas de réduction s'accompagne de dégagements de quantités égales d'isobutène et d'hydrogène : soit D_1 . La décomposition thermique qui entraîne la réduction conduit à un même nombre de moles de $(C_4H_9)_3SiH$ et d'isobutène : soit R_d .

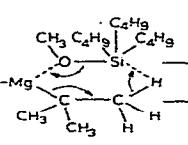
Dans la réaction (2). On recueille des quantités égales d'hydrogène et d'isobutène : soit D_2 .

Il est commode d'utiliser une même unité : le plus grand nombre des mesures conduisant à un nombre de cm^3 de gaz, nous exprimerons ainsi la quantité de $(C_4H_9)_3SiH$ formé par le volume gazeux théorique qu'elle occuperait dans les conditions de l'expérience.

(2). *Les valeurs accessibles par les mesures.* Les grandeurs R_1 et R_d ne peuvent

TABLEAU 14

ANALYSE DES DIFFÉRENTES RÉACTIONS POSSIBLES ET DÉTERMINATION DU MÉCANISME

Début du chauffage	Élévation de la température jusqu'à 120° et chauffage une heure à 120°	Refroidissement hydrolyse	Produit de la réaction	Quantités (cm ³)		
Reaction (1) t-C ₄ H ₉ MgCl (0.1 mole) + (C ₄ H ₉) ₃ SiOCH ₃ (0.017 mole)	Organomagnésien ne réagissant pas	t-C ₄ H ₉ MgCl	+ H ₂ O	Isobutane		
	Réduction par transfert cyclique			(C ₄ H ₉) ₃ SiH Isobutène	R _t R _t	
	Décomposition thermique n'entraînant pas de réduction	t-C ₄ H ₉ MgCl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_8 \\ \frac{1}{2}\text{MgH}_2 \\ \frac{1}{2}\text{MgCl}_2 \end{array} \right.$	+ H ₂ O	Isobutène Hydrogène	D ₁ D ₁
	Réduction liée à la décomposition	t-C ₄ H ₉ MgCl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_8 \\ \frac{1}{2}\text{MgH}_2 + (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3 \\ \frac{1}{2}\text{MgCl}_2 \end{array} \right.$		Isobutène (C ₄ H ₉) ₃ SiH	R _d R _d
Reaction (2) t-C ₄ H ₉ MgCl (0.1 mole) + (C ₄ H ₉) ₃ SiH (0.017 mole)	Organomagnésien ne réagissant pas	t-C ₄ H ₉ MgCl	+ H ₂ O	Isobutane		
	Décomposition thermique	t-C ₄ H ₉ MgCl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_8 \\ \frac{1}{2}\text{MgH}_2 \\ \frac{1}{2}\text{MgCl}_2 \end{array} \right.$	+ H ₂ O	Isobutène Hydrogène	D ₂ D ₂

être directement mesurées. Cependant, la quantité R de (C₄H₉)₃SiH trouvé en fin de réaction représente leur somme:

$$R = R_t + R_d$$

Par ailleurs, les dosages d'isobutène permettent de connaître:

$$V = R_t + R_d + D_1 \quad (\text{réaction 1})$$

$$D_2 \quad (\text{réaction 2})$$

Les dosages d'hydrogène permettent de connaître:

$$D_1 \quad (\text{réaction 1})$$

$$D_2 \quad (\text{réaction 2})$$

Enfin, nous pouvons exprimer l'identité des dégradations thermiques dans (1) et (2) en écrivant l'égalité:

$$D_1 + R_d = D_2$$

(3). Le calcul de la part de chacun des deux mécanismes. Le calcul revient à déterminer R_t et R_d en fonction des grandeurs mesurées R , V , D_1 et D_2 . Des relations écrites ci-dessus nous pouvons tirer:

$$R_d = D_2 - D_1$$

$$R_t = V - D_2$$

Pour exprimer en pourcentage la part de chacun des deux mécanismes dans la réduction observée nous écrirons: Réduction liée à la décomposition thermique:

$$d = \frac{R_d}{R_t + R_d} = \frac{D_2 - D_1}{R}$$

Réduction par transfert cyclique:

$$t = \frac{R_t}{R_t + R_d} = \frac{V - D_2}{R}$$

Remarque. Le raisonnement précédent, pour être appliqué, demande: le stockage de la totalité des gaz dégagés pendant le chauffage puis lors de l'hydrolyse; l'analyse qualitative et quantitative du mélange gazeux obtenu qui contient notamment: air + argon (provenant des balayages initial et final), hydrogène (hydrolyse de MgH_2), isobutane (hydrolyse de $t-C_4H_9MgCl$ non décomposé), isobutène [décomposition de $t-C_4H_9MgCl$ et réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$]. Cet aspect technique sera décrit dans la *Partie Expérimentale*.

II. Application au cas de la réduction du tributylméthoxysilane

A. Valeurs expérimentales

Les mesures de gaz au cours de la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ ont été répétées plusieurs fois afin d'éliminer le plus possible l'incidence d'éventuelles fausses manoeuvres expérimentales, et afin de pouvoir apprécier l'incertitude de mesure de nos résultats. Nous avons obtenu en moyenne les résultats suivants:

Manipulation 1: $t-C_4H_9MgCl + (C_4H_9)_3SiOCH_3$:

$$V = 450 \text{ cc}; D_1 = 97 \text{ cc};$$

$R = 100\%$ de réduction ce qui correspond à 415 cc d'isobutène

Manipulation 2: $t-C_4H_9MgCl + (C_4H_9)_3SiH$:

$$D_2 = 160 \text{ cc}$$

Comme nous l'avons déjà noté, cette valeur doit être corrigée. En effet, dans la réaction de réduction, une certaine quantité d'organomagnésien réagit directement par transfert et de ce fait, n'est plus soumise à la dégradation thermique. Nous verrons plus loin que cette réduction par transfert atteint au plus 80% de la réduction totale des 0.017 moles de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$. Elle s'est faite sous l'action de $(0.017) \times (80/100) = 0.0136$ mole d'organomagnésien.

Nous avons déjà vu que la majeure partie de la réduction se fait dans un court intervalle de temps après lequel le chauffage est maintenu (moins d'une demi-heure). Pendant cette durée, le taux de décomposition est faible et il augmente de $1 \pm 0.5\%$. Les 0.0136 mole de magnésien ayant déjà réagi par transfert aurait compte tenu de cette faible variation de pourcentage de dégradation, dans les conditions de l'ex-

périence, donné lieu à un dégagement de 4 ± 2 cc. Le dégagement gazeux mesuré dans la réaction de référence doit donc être diminué de cette valeur. Nous retiendrons donc: $D_2 = 156$ cc.

Les pourcentages de mécanisme mesurés sont alors, compte tenu de leurs incertitudes (voir partie expérimentale pour le calcul d'incertitude):

$$t = \frac{V - D_2}{R} = \frac{450 - 156}{415} = 73\% \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta t}{t} = 13\% \quad \Delta t = 9\%$$

$$d = \frac{D_2 - D_1}{R} = \frac{156 - 97}{415} = 14\% \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta d}{d} = 22\% \quad \Delta d = 3\%$$

$$t = 73 \pm 9\% \quad d = 14 \pm 3\%$$

B. Remarques

(1). La réduction par transfert est nettement prédominante dans ces conditions expérimentales. La quantité de MgH_2 formé n'aurait d'ailleurs pu expliquer au maximum que $156/415 = 38\%$ de la réduction. En fait, plus de la moitié de cet hydrure n'a pas réagi.

(2). $t + d < 100\%$. La somme moyenne des pourcentages par transfert et par dégradation n'est pas égale à 100% . Ceci ne peut être expliqué par l'intervention du solvant (laquelle n'entraînerait pas de dégagement d'isobutène), puisque nous avons réfuté ce mécanisme. Mais on peut remarquer que la somme:

$$(t + d)\% = \frac{V - D_2}{R} + \frac{D_2 - D_1}{R} = \frac{V - D_1}{R}$$

ne dépend que des résultats de la réaction de réduction. Dans ces équations R (pourcentage de réduction) et D_1 (volume d'hydrogène) sont connues avec une précision relativement bonne.

Il n'en est pas de même pour V : en effet, l'isobutène est très soluble dans les produits organiques et si nous avons vu qu'il est possible de le doser dans l'éther qui distille pendant la réduction et l'hydrolyse, ce dosage ne peut se faire dans la phase organique finale: $[(C_4H_9)_3SiH + (C_4H_9)_3SiOH + \text{traces d'éther}]$. La valeur de V mesurée est donc toujours plus faible que celle de V réelle.

Les 15% de réduction manquants pourraient être expliqués de cette façon, et affecter le résultat trouvé pour t .

C. Essai de vérification de ce mode de calcul: réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ par MgH_2 en présence de $n-C_4H_9MgCl$

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode de calcul des pourcentages de mécanisme à une réaction de réduction pour laquelle nous pensions ne devoir attendre que le mécanisme par l'intermédiaire de MgH_2 (Tableau 15). Dans ce cas les volumes d'isobutène sont nuls et seules les mesures d'hydrogène interviennent. Nous avons:

$$d\% = \frac{D_2 - D_1}{R} = \frac{2400 - 2230}{180} = 94 \pm 7\%$$

Nous constatons bien que toute la réduction observée est expliquée et nous vérifions que MgH_2 est ici le seul agent réducteur. Dans ce cas particulier, nous vérifions que

TABLEAU 15

RÉDUCTION DE $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ PAR MgH_2 À 160° EN UNE HEURE EN PRÉSENCE DE $n-C_4H_9MgCl$

Réactifs	Volume H_2 (cc)	Rdt. en $(C_4H_9)_3SiH$
MgH_2 (5.10^{-2} mole) + C_4H_9MgCl (5.10^{-2} mole) + $(C_4H_9)_3SiOCH_3$ ($0.9.10^{-2}$ mole)	$D_1 = 2.230$	87% (180 cc)
MgH_2 (5.10^{-2} mole) + C_4H_9MgCl (5.10^{-2} mole)	$D_2 = 2.400$	

la méthode de détermination du mécanisme par MgH_2 conduit à une valeur en bon accord avec les résultats expérimentaux.

III. Extension à d'autres composés à liaison $\overset{\text{>}}{Si}-\Sigma$ avec $\Sigma = Cl$ et OCH_3

A. Cas du tributylchlorosilane $(C_4H_9)_3SiCl$

Il nous a semblé intéressant d'effectuer cette réaction, dans les conditions que nous avons adoptées pour la réduction de $(C_4H_9)_3SiOCH_3$, pour comparer les réductibilités de ces composés sous l'action du $t-C_4H_9MgCl$, puis de déterminer, en employant la méthode que nous venons d'exposer, le processus réactionnel de la réduction obtenue avec l'organochlorosilane. En chauffant, à 120° , pendant une heure, 0.1 mole de $t-C_4H_9MgCl$ et 0.017 mole de $(C_4H_9)_3SiCl$, les dégagements gazeux après hydrolyse sont les suivants: $V = 250$ cc, $D_1 = 21$ cc, $R = 76\%$ (320 cc); et dans la réaction de référence (2): $D_2 = 156$ cc, à l'aide desquels nous pouvons calculer:

$$t = 29 \pm 7\% \quad d = 42 \pm 6\%$$

nous remarquons que dans ces conditions la réduction du chlorosilane n'atteint que 76% alors qu'elle était voisine de 100% avec l'alcoxysilane. Cependant, la réaction se fait avec une plus forte participation du rôle de MgH_2 : 42% au lieu de 14%.

B. Comparaisons dans le cas d'autres alcoxysilanes et chlorosilanes

Dans le but de dégager une ligne plus générale dans les différences de comportement des liaisons $Si-Cl$ et $Si-OCH_3$ vis à vis de l'action de $t-C_4H_9MgCl$ nous avons envisagé l'étude de la réduction de $(i-C_3H_7)_3SiOCH_3$ et $(i-C_3H_7)_3SiCl$. Les résultats trouvés (dans les conditions habituelles: 120° , 1 h) sont rassemblés dans le Tableau 16. Ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes:

Par action de $t-C_4H_9MgCl$ la liaison $Si-Cl$ est plus difficile à réduire que la liaison $Si-OCH_3$.

Dans le cas de la réduction de la liaison $Si-OCH_3$ le mécanisme par transfert est prépondérant alors que dans celui de la réduction de $Si-Cl$ c'est MgH_2 qui semble jouer le plus grand rôle.

Par ailleurs, il nous a semblé intéressant d'étendre cette recherche des proportions de chacun des mécanismes à la réaction de réduction de $(1-C_{10}H_7)(C_6H_5)(CH_3)-SiOCH_3$ par $t-C_4H_9MgCl$, réduction pour laquelle Sommer¹¹ proposait un mécanisme par transfert, qui expliquait la rétention de configuration observée*. À 120°

* Notons que d'une façon générale Corriu²⁴ a observé que dans toutes les réactions des organomagnésiens sur les alcoxysilanes les substitutions s'effectuent avec rétention de configuration.

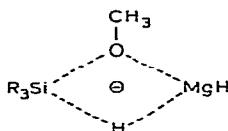
TABLEAU 16

POURCENTAGES DE MÉCANISMES COMPARÉS DE DIVERS ALCOXYSILANES ET CHLOROSILANES

Produits	Rdt. en réduction (%)	t (%)	d (%)
$(C_4H_9)_3SiOCH_3$	100	73	14
$(C_4H_9)_3SiCl$	76	29	42
$(i-C_3H_7)_3SiOCH_3$	65	40	30
$(i-C_3H_7)_3SiCl$	35	25	75
$(1-C_{10}H_7)(C_6H_5)(CH_3)SiOCH_3$	46	45	45

en une heure nous avons obtenu une réduction de 46% et mesuré 45% de mécanisme par transfert et 45% de mécanisme par MgH_2 . Ces résultats ajoutés à ceux de Sommer, nous permettent de déduire que chacun des deux mécanismes, et en particulier le mécanisme par MgH_2 , s'effectue avec rétention de configuration.

Nous constatons alors que, dans une forme réactionnelle qui reste peut être à préciser, cet hydruure de magnésium se comporte avec une stéréospécificité analogue à celle de l'hydruure de lithium aluminium avec lequel Sommer a également obtenu la réduction de triorganométhoxysilanes avec rétention de configuration. L'état de transition pourrait s'écrire :



RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Nous avons effectué l'étude du mécanisme de la réduction des triorganochloro- et -méthoxysilanes sous l'action de composés organomagnésiens à groupes stériquement encombrants, la mise en évidence et la détermination des conditions expérimentales de cette réaction de réduction ayant fait l'objet d'un précédent mémoire¹.

Après avoir envisagé les diverses hypothèses de mécanismes pouvant justifier cette réduction, nous avons effectué un ensemble d'expériences ayant pour but de dégager et de définir les hypothèses compatibles avec le processus réactionnel observé. Cette étude a montré que deux mécanismes interviennent dans la réduction du groupe $Si-\Sigma$ ($\Sigma = Cl$ ou OCH_3), l'un consistant en un transfert cyclique du même type que celui admis pour la réduction des cétones par les organomagnésiens encombrés, l'autre mettant en jeu l'hydruure de magnésium provenant de la dégradation thermique de l'organomagnésien.

Pour déterminer les contributions respectives de ces deux mécanismes, nous avons élaboré une méthode utilisant les mesures précises des produits formés au cours de la réduction puis de l'hydrolyse du milieu réactionnel.

D'une manière générale, nous avons montré que les composés de la forme R_3SiOCH_3 sont facilement réduits par le chlorure de tert-butylmagnésium, la réduction se faisant surtout par voie de transfert et que les composés du type R_3SiCl

sont réduits préférentiellement par l'intermédiaire de l'hydrure de magnésium. Les conclusions générales de l'étude effectuée avec le chlorure de tert-butylmagnésium semblent en principe pouvoir être étendues aux divers organomagnésiens dont nous avons montré le pouvoir réducteur les proportions des deux mécanismes restant cependant à définir dans chaque cas.

Enfin l'ensemble des résultats obtenus par Sommer et nous mêmes sur l'1-naphtylphénylméthylméthoxysilane indiquent que la réduction de la liaison Si-O soit directe par transfert cyclique soit indirecte par l'hydrure de magnésium procède avec rétention de configuration sur l'atome Si.

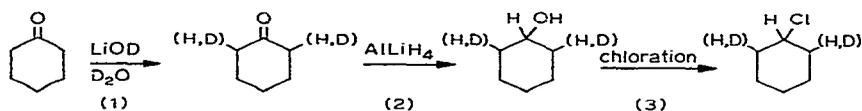
APPENDICE

SUR LA SYNTHÈSE ET LA STRUCTURE DU CHLORURE DE CYCLOHEXYLMAGNÉSIUM β DEUTÉRIÉ

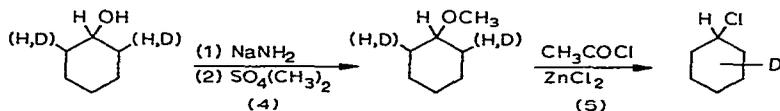
Au cours de ce travail nous avons été amenés à utiliser du chlorure de cyclohexylmagnésium β deutérié afin d'étayer nos conclusions sur les mécanismes réactionnels envisagés.

Dans ce but, nous avons synthétisé le chlorure de cyclohexyle deutérié sur les positions 2,6. Le marquage s'étant avéré non sélectif, nous discutons ci-dessous le problème de la détermination de la répartition du deutérium sur le noyau cyclohexanique.

La méthode de synthèse utilisée a été la suivante:



Les étapes (1) et (2) sont classiques. Les agents d'halogénéation susceptibles d'être utilisés dans (3) sont nombreux mais ils conduisent pour la plupart au dérivé halogéné avec de mauvais rendements. Nous avons préféré utiliser une méthode originale mise au point au laboratoire²⁵ et qui permet d'obtenir le chlorure avec un rendement d'environ 70%.



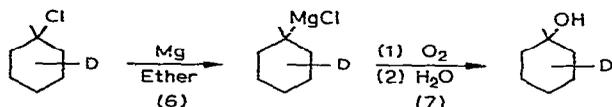
La répartition du deutérium dépend des mécanismes des différentes étapes et d'éventuelles migrations. Pour définir la répartition et les taux de deutériation, nous avons utilisé les spectrographies de RMN et de masse ainsi que l'analyse élémentaire.

La deutériation de la cyclohexanone suivant (1) localise le deutérium en position α du carbonyle²⁶. Le spectre RMN de la cyclohexanone présente deux signaux qui ont été attribués²⁷, l'un aux quatre protons en α , le second aux autres protons du noyau. Ce dernier signal peut donc être utilisé comme référence interne pour la détermination du deutérium présent sur les positions α . Cette méthode de dosage

appliquée à un des échantillons que nous avons préparé et à partir duquel nous avons réalisé les étapes ultérieures, conduit à 2.65 ± 0.14 atomes de deutérium par molécule. Ce résultat est précisé par analyse élémentaire (2.66 ± 0.05 at. de D par mol.) et par spectrographie de masse (2.65 ± 0.02 at. de D par mol.).

La réduction des cétones α deutériées en alcool correspondant s'effectue, comme nous l'avons vérifié, sans migration et sans perte du deutérium au cours de (2)^{28,29}. La réaction (4) n'affecte pas les positions en α .

Par contre, pour le chlorure de cyclohexyle, nous ne pouvons émettre aucune hypothèse relative à la rétention de position du deutérium. Il est en effet impossible par spectrographie de RMN ou de masse de localiser le deutérium dans le cycle. Nous avons transformé le chlorure en alcool sur lequel on peut par RMN déterminer avec



une bonne précision (le proton du groupe hydroxyle servant de référence dans la molécule) la quantité de deutérium fixé sur le carbone fonctionnel. Cet alcool, dont le taux de deutériation de 2.47 ± 0.05 atomes par molécule est déterminé par analyse élémentaire, possède sur le carbone fonctionnel 0.17 ± 0.01 at. de D par mol. (dosage par RMN).

Ces résultats peuvent être ramenés au chlorure de cyclohexyle car les réactions ci-dessus s'effectuent sans modifier la répartition du deutérium. En effet, Welvart et Chauvière²⁸ ont montré que la quantité de deutérium présent sur le carbone fonctionnel d'un chlorure de cyclohexyle deutérié, demeure inchangée lors de la transformation en cyclohexanol par oxydation de l'organomagnésien correspondant [réactions (6) et (7)]. D'autre part, les travaux réalisés par Dunn et Warkentin³⁰ indiquent que le passage d'un chlorure d'alkyle à l'organomagnésien correspondant s'effectue sans isomérisation.

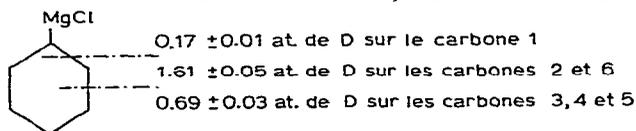
La migration et la perte de deutérium ont donc eu lieu au niveau de la réaction (5). Il nous reste à déterminer la répartition du deutérium sur le cycle après migration.

L'étude effectuée sur le cyclohexanol ne permet pas de connaître la part de deutérium situé en α du carbone fonctionnel. Nous avons alors réalisé une nouvelle oxydation pour passer à la cyclohexanone pour laquelle l'étude par RMN permet de connaître le rapport existant entre la quantité de deutérium situé sur les carbones α et celle du deutérium fixé sur le reste du cycle.

Le deutérium présent dans l'ensemble de la molécule a été déterminé par analyse élémentaire (2.05 ± 0.05 at. de D par mol.) et par spectrométrie de masse (2.03 ± 0.04 at. de D par mol.); il se répartit ainsi: 1.35 ± 0.05 sur les positions α du cycle et 0.69 ± 0.03 sur les autres positions.

Le passage du cyclohexanol à la cyclohexanone s'accompagne donc d'une perte de deutérium: elle concerne la totalité du deutérium qui se trouvait substitué sur le carbone secondaire (0.17 ± 0.01 at.) ainsi qu'une partie de celui qui est fixé sur les carbones α ($2.47 - 0.17 - 2.04 = 0.26$ at.). En effet, la cétone formée est susceptible de s'énoliser en milieu acide et de perdre du deutérium. Il est important de noter que cet échange n'a pas de raison d'affecter les autres positions du cycle^{31,32}; ce qui nous permet, connaissant son taux, d'utiliser pour le cyclohexanol les résultats obtenus pour la cyclohexanone.

En conclusion, la méthode utilisée conduit à l'établissement de la répartition du deutérium dans le cycle du chlorure de cyclohexylmagnésium. Pour l'échantillon dont nous venons de détailler l'étude, elle est la suivante :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

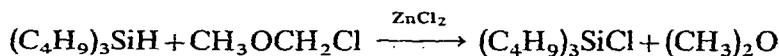
I. Matières premières

A. Préparation de chlorosilanes et méthoxysilanes de forme générale R_3SiCl et R_3SiOCH_3

Ils sont préparés à partir des hydrogénosilanes correspondants. Ceux-ci sont préparés par voie magnésienne³³.

(1). *Tributylchlorosilane et tributylméthoxysilane.* Ces deux composés sont préparés à partir du tributylsilane obtenu par action d'un excès de chlorure de n-butylmagnésium sur le trichlorosilane.

$(C_4H_9)_3SiCl$ a été préparé par chloration de $(C_4H_9)_3SiH$ par l'éther chlorométhylque en excès selon³⁴ :



Le rendement dépasse 80 % et le chlorosilane obtenu est pur (contrairement à ce qui se produit lorsqu'on utilise SO_2Cl_2 comme agent de chloration).

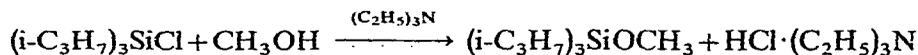
$(C_4H_9)_3SiOCH_3$ a été préparé par méthanolyse de $(C_4H_9)_3SiH$ en présence de sodium en quantités catalytiques (catalyse par le méthanolate de sodium) :



(2). *Triisopropylchloro- et -méthoxysilanes, tricyclohexylchloro- et -méthoxysilanes.* Les chlorosilanes ont aussi été préparés à partir des hydrogénosilanes correspondants : $(i-C_3H_7)_3SiH$ et $(C_6H_{11})_3SiH$. Ces derniers ont été obtenus par l'action de $i-C_3H_7MgCl$ et $C_6H_{11}MgCl$ sur $HSiCl_3$ mais la trisubstitution est plus difficile ; il se forme des monochlorodialkylsilanes dont une partie est réduite par l'organomagnésien au cours du chauffage. Ainsi :



Les alcoxysilanes, $(i-C_3H_7)_3SiOCH_3$ et $(C_6H_{11})_3SiOCH_3$ ont été préparés par méthanolyse de $(i-C_3H_7)_3SiCl$ et $(C_6H_{11})_3SiCl$ en présence de triéthylamine pour fixer HCl libéré :



(avec les hydrogénosilanes correspondants, en présence de sodium, la méthanolyse n'a pas lieu).

Chacun des produits synthétisés pour notre étude a été identifié par la mesure

de ses constantes physiques que nous avons dans tous les cas trouvées en accord avec celles citées dans la littérature.

B. Préparation des 1-naphtylphénylchloro- et -méthoxysilanes

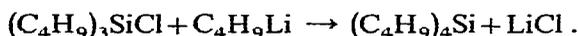
La préparation des composés de formule générale $R_3Si\Sigma$ avec des groupes organiques variés (1-naphtyle, phényle, méthyle) et $\Sigma = H, OCH_3,$ ou Cl a été décrite par Sommer et Frye³⁵. Nous partons de $(C_6H_5)(CH_3)SiCl_2$ que nous faisons réagir avec $1-C_{10}H_7Li$ pour obtenir $(1-C_{10}H_7)(C_6H_5)(CH_3)SiCl$.

L'1-naphtylphénylméthylméthoxysilane a été obtenu par méthanolyse du chlorosilane correspondant en présence de triéthylamine.

L'hydrogénosilane correspondant a été obtenu par réduction du chlorosilane par l'hydruure de lithium-aluminium.

C. Préparation de tétraalkylsilanes

$(C_4H_9)_4Si$ a été obtenu à partir de $(C_4H_9)_3SiCl$ par traitement de celui-ci par $(C_4H_9)Li$:



Signalons que nous avons essayé, sans succès, de préparer $(C_4H_9)_3Si-t-C_4H_9$ par action de C_4H_9Li sur $t-C_4H_9SiCl_3$ (ce dernier est préparé par action de $t-C_4H_9Li$ sur $SiCl_4$ ³⁶. Ce tétraalkylsilane, à notre connaissance, n'est pas décrit dans la littérature.

D. Préparation de tributylalcoxysilanes $(C_4H_9)_3SiOR$ avec $R = C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9$

L'alcoolyse de $(C_4H_9)_3SiH$ en présence de sodium n'a lieu que pour $R = CH_3$. Pour les autres groupes nous avons fait l'alcoolyse de $(C_4H_9)_3SiCl$ en présence de $(C_2H_5)_3N$ pour fixer le gaz chlorhydrique.

II. Description d'une manipulation type de réduction

A. Montage

La réaction étudiée ne se produit qu'à température relativement élevée ($> 100^\circ$). Comme nous utilisons le chlorure de tert-butylmagnésium en solution dans l'éther, il faut—pour que la température du milieu réactionnel puisse être élevée—un appareillage permettant d'éliminer l'éther (au moins en partie) pendant la réaction. Par ailleurs, la réaction étant accompagnée d'un dégagement gazeux dont il importe de connaître le volume, il est nécessaire que le montage soit rigoureusement étanche. Nous avons utilisé un ballon de 100 ml à deux tubulures muni d'une agitation à joint de caoutchouc et d'un réfrigérant descendant terminé par une boule munie d'un robinet pour récupérer l'éther distillé pendant que les gaz sortent par une autre ouverture (reliée à une colonne à chlorure de calcium puis à la cuve à eau saturée de chlorure de sodium).

B. Mode opératoire

Une manipulation se déroule de la façon suivante. Tout l'appareillage est placé sous atmosphère d'argon. À l'aide d'une ampoule isobare, nous introduisons une quantité connue d'une solution d'organomagnésien titrée par acidimétrie. La mesure de ce volume se fait à l'aide d'une pipette à deux traits munie d'un robinet et reliée directement à un flacon contenant la solution magnésienne (sous atmosphère d'argon). Nous utilisons six fois plus d'organomagnésien que d'alcoxysilane, ceci pour favoriser la réduction. En général, nous plaçons 50 cc d'une solution de chlorure

de tert-butylmagnésium de normalité 2 N (soit 0.1 mole) et 4 g (0.0174 mole) de tributylméthoxysilane en solution dans un peu d'éther. Le ballon réactionnel est chauffé au bain d'huile. L'élévation de température se fait toujours en une heure et nous comptons la durée de la manipulation à partir du moment où la température désirée est atteinte. Pendant l'élévation de température, à 50° (au bain d'huile) l'éther commence à distiller et à se condenser dans la boule; nous le recueillons de temps en temps pour qu'il ne dissolve qu'un minimum des gaz qui se forment. Durant cette période, nous observons un certain dégagement gazeux sur la cuve à eau. Il est dû à la vapeur d'éther (analyse chromatographique) qui ne s'est pas condensée; aussi ne recueillons-nous le dégagement sur la cuve à eau que vers 60–70° (quand la majeure partie de l'éther est éliminée). À partir du moment où la température choisie est atteinte (> 100°) nous observons un dégagement gazeux qui est recueilli.

C. Produits de la réaction

Lorsque le temps de chauffage est terminé, le mélange réactionnel est hydrolysé à l'eau glacée, le ballon étant lui-même refroidi dans un mélange glace-sel. Les sels de magnésium sont ensuite dissous par addition d'eau chlorhydrique; la phase aqueuse est extraite à l'éther puis décantée et la phase étherée est séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé et le produit brut résiduel est pesé et analysé en chromatographie en phase vapeur (appareil Hewlett Packard colonne LP 166 Silicone 5%; température du four 170°). Nous obtenons en général deux pics d'identification aisée: Le premier correspond au tributylsilane (C₄H₉)₃SiH (confirmé par la présence d'une bande d'absorption $\nu(\text{SiH})$ en infrarouge à 2100 cm⁻¹) provenant de la réduction du tributylméthoxysilane (C₄H₉)₃SiOCH₃. Le second correspond au tributylsilanol (C₄H₉)₃SiOH provenant de l'hydrolyse du (C₄H₉)₃SiOCH₃ qui n'a pas réagi. Nous n'avons jamais observé la présence du produit d'alkylation directe (C₄H₉)₃Si-t-C₄H₉. Le calcul du pourcentage de réduction est effectué d'après la mesure des surfaces des pics obtenus en chromatographie.

D. Cas particulier: action du chlorure de cyclohexylmagnésium β deutérié sur le tricyclohexylchlorosilane

Le chlorure de cyclohexylmagnésium marqué que nous avons utilisé a été préparé suivant un mode opératoire décrit en appendice. Les conditions expérimentales sont celles définies ci-dessus. À partir d'une solution de 0.08 mole du magnésien dans l'éther et de 6.24 g (0.02 mole) de tricyclohexylchlorosilane (F. 103°), on récupère après hydrolyse, extraction et distillation des fractions légères, 4.5 g de tricyclohexylsilane (rendement 81%) dont les constantes physiques sont: Éb. 142°/0.2 mm, n_D^{20} 1.5242, d_4^{20} 0.9405. Étant donné la très faible proportion de deutérium dans le produit isolé, nous avons fait faire une analyse C, H, suivant la méthode habituelle. (Trouvé: C, 77.71; H, 12.27; Si, 10.13. C₁₈H₃₄Si calc.: C, 77.64; H, 12.29; Si, 10.06%.)

Le spectre infrarouge du tricyclohexylsilane deutérié (C₆H₁₁)₃SiH(D) obtenu, révèle des bandes d'absorption caractéristiques des vibrateurs Si-H et Si-D: vibrations fondamentales de valence $\nu(\text{SiH})$ à 2082 cm⁻¹, $\nu(\text{SiD})$ à 1513 cm⁻¹ vibrations de déformations $\delta(\text{SiH})$ à 801 cm⁻¹, $\gamma(\text{SiH})$ à 789 cm⁻¹, $\delta(\text{SiD})$ à 579 cm⁻¹.

Le taux de deutériation de 19% a été déterminé par spectrographie de résonance magnétique nucléaire sur un mélange test de tricyclohexylsilane deutérié et de chloroforme.

III. Dosage des mélanges gazeux obtenus au cours des manipulations de réduction et de dégradation thermique

A. Stockage des gaz

Les gaz qui se dégagent pendant la manipulation et les gaz d'hydrolyse sont recueillis dans un flacon gradué de 3 l. L'hydrolyse étant très violente, l'éther de structure du magnésien résiduel se vaporise et est entraîné par le dégagement de carbures. Sa présence en grande quantité dans la phase gazeuse gêne beaucoup les dosages des gaz. Aussi avons-nous placé sur le trajet des gaz d'hydrolyse deux réfrigérants verticaux parcourus par de l'eau glacée (l'éther condensé est recueilli dans des rectificateurs placés au-dessous). Lorsque l'hydrolyse est terminée, nous balayons tout l'appareillage par un courant d'argon et nous amenons ainsi à 3 l le volume total des gaz recueillis.

B. Le problème du dosage de l'isobutène et de l'hydrogène au sein des gaz d'hydrolyse

Après hydrolyse du milieu réactionnel, nous obtenons un mélange complexe de différents gaz: il contient notamment les gaz de l'air, l'argon de balayage, l'hydrogène et l'isobutène à doser, l'isobutane d'hydrolyse, la vapeur d'éther résiduel du milieu réactionnel. Le problème est donc de déterminer les quantités d'isobutène et d'hydrogène contenues dans ce mélange. Il semblait relativement facile à résoudre au premier abord, mais en fait la présence d'une grande quantité d'isobutane (plus de 50 %) et de quantités non négligeables (quelles que soient les précautions prises) de vapeur d'éther rendent très complexe le dosage de l'isobutène. Nous allons examiner les diverses méthodes de dosage envisagées et leur critique.

C. Méthodes de dosage envisagées

(1). *Analyseur de gaz type "ORSAT"*. Son principe est simple: on fait une prise de gaz à analyser (100 cc) et on la fait passer dans divers barboteurs contenant des réactifs qui absorbent l'un après l'autre les constituants du gaz. Ainsi: C_4H_8 est oxydé par une solution aqueuse de brome; H_2 est oxydé sur oxyde de cuivre dans un four à 300° ; C_4H_{10} est oxydé dans le même four mais à 600° . Mais C_4H_8 n'est absorbé que très lentement par l'eau de brome (il faut effectuer un grand nombre de passages), et surtout, une partie de la vapeur d'éther est oxydée dans le four en même temps que l'hydrogène ce qui en fausse la mesure. Ce dernier point a été la cause des mauvais résultats obtenus avec cet appareil.

(2). *Dosage de l'isobutène par iodométrie*. Nous faisons barbotter les gaz d'hydrolyse recueillis, dans plusieurs flacons laveurs successifs contenant une solution titrée de brome dans le méthanol (en présence de bromure de sodium qui empêche la bromation des carbures saturés). Un piège à carboglace arrête l'isobutane et on recueille l'hydrogène sur la cuve à eau. Mais cette méthode présente des inconvénients: malgré la présence d'ions Br^- une certaine partie de l'isobutane qui est en fort excès est bromée. D'autre part la mesure du volume d'hydrogène sur la cuve à eau est entachée d'erreur puisque celui-ci est mélangé d'air.

(3). *Dosage par chromatographie en phase gazeuse (appareil Perkin-Elmer)*. La colonne "H" (diéthylène glycol et nitrate d'argent) sépare bien l'isobutène et l'isobutane à température ordinaire, mais cette méthode ne permet pas de mesurer l'hydrogène pour lequel il faudrait employer une colonne "J" (silicagel). Mais le plus grave inconvénient réside dans le fait que sur la colonne H l'éther (vapeur) a le même temps de rétention que l'isobutène.

D. Méthode de dosage utilisée

Après ces essais infructueux, nous avons utilisé un appareil de chromatographie de gaz (type "Gaz de France") fonctionnant avec du gaz carbonique comme gaz vecteur (la source est un "Dewar" plein de carboglace). Après avoir emprisonné un volume connu de gaz à analyser celui-ci est entraîné par CO_2 sur une colonne adsorbante. Au sortir de la colonne, les gaz barbotent dans une solution concentrée de potasse qui fixe CO_2 . Le barboteur est suivi d'un long tube de verre horizontal contenant de l'eau colorée (le colorant utilisé est le bleu de bromophénol). Celle-ci est poussée par les gaz successifs qui sortent de la colonne. Le déplacement de cet index est enregistré manuellement sur une feuille qui se déroule derrière le tube horizontal. Ceci conduit à des courbes directement intégrées. Une seule colonne ne peut séparer tous les gaz du mélange. Ainsi la séparation de l'hydrogène et de l'air se fait sur une colonne de charbon actif. L'isobutane et l'isobutène ont des temps de rétention si longs qu'ils restent dans la colonne. La séparation de l'isobutane et de l'isobutène se fait sur une colonne d'alumine. La vapeur d'éther reste dans la colonne. Cette méthode est la seule commode pour mesurer le pourcentage d'hydrogène. Elle a les avantages de l'analyse qualitative de la chromatographie gazeuse auxquels s'ajoutent ceux de la précision d'une mesure faite sur une courbe intégrée.

E. Dosage par iodométrie de l'isobutène contenu dans l'éther recueilli pendant la réduction

Nous avons vu que l'isobutène est très soluble dans l'éther. Nous avons donc recueilli tout l'éther qui distille au cours de la réduction puis de l'hydrolyse; nous ajoutons une quantité connue (en excès) d'une solution de brome/bromure de sodium dans le méthanol. Après bromuration, nous ajoutons une solution d'iodure de potassium et nous dosons l'iode formé en retour par une solution titrée de thiosulfate de sodium. La mesure de *ces faibles quantités* d'isobutène est effectuée avec une incertitude négligeable devant celle des mesures des autres gaz.

IV. Calcul d'incertitudes

La dérivation logarithmique des formules donnant t et $d\%$ conduit à :

$$t = \frac{V - D_2}{R} \quad \frac{\delta t}{t} = \frac{\delta(V - D_2)}{V - D_2} - \frac{\delta R}{R}$$

$$d = \frac{D_2 - D_1}{R} \quad \frac{\delta d}{d} = \frac{\delta(D_2 - D_1)}{D_2 - D_1} - \frac{\delta R}{R}$$

soit en passant à la limite supérieure de l'incertitude :

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta V + \Delta D_2}{V - D_2} + \frac{\Delta R}{R}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta D_2 + \Delta D_1}{D_2 - D_1} + \frac{\Delta R}{R}$$

ΔV et ΔD peuvent être déduits des mesures des gaz.

Nous amenons à 3000 ± 50 cc le volume total du mélange gazeux. Remarquons qu'il ne nous a pas paru nécessaire de diminuer cette incertitude car elle nous a paru faible devant celle des mesures de gaz.

Nous avons déterminé :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta D_1}{D_1} = \frac{\Delta D_2}{D_2} = 5\% \quad \frac{\Delta R}{R} = 2\%$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{22+10}{450-156} + \frac{2}{100} = 13\%$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{8+5}{156-97} + \frac{2}{100} = 22\%$$

valeurs qui correspondent à l'exemple développé dans ce mémoire au paragraphe :
Détermination des mécanismes II-A.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. LACOUT-LOUSTALET, J. P. DUPIN, F. MÉTRAS ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 187.
- 2 N. W. CUSA ET F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, (1933) 1040.
- 3 M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL ET J. S. PEAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2672.
- 4 D. E. APPLEQUIST, R. L. LITTLE, E. C. FRIEDRICH ET R. E. WALL, *J. Chem. Soc.*, 81 (1959) 452.
- 5 H. BOUAS-LAURENT, R. CALAS, M. L. JOSIEN ET R. LALANDE, *C.R. Acad. Sci.*, 250 (1960) 4001.
- 6 H. BOUAS-LAURENT, Thèse Sciences, Bordeaux, 1964, p. 33-39.
- 7 D. SEYFERTH ET B. PROKAI, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1702.
- 8 R. CALAS, P. BOURGEOIS ET N. DUFFAUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4678.
- 9 B. S. BRYCE-SMITH, communication privée.
- 10 A. G. BROOK ET S. WOLFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1431.
- 11 L. H. SOMMER, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, MacGraw-Hill, New York, 1965, p. 49-51.
- 12 E. WIBERG ET R. BAUER, *Chem. Ber.*, 85 (1952) 593.
- 13 W. FREUNDLICH ET B. CLAUDEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1956) 967.
- 14 M. LEFRANÇOIS ET Y. GAULT, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 7.
- 15 H. GILMAN ET H. PETERSON, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 48 (1929) 247.
- 16 D. B. CLAPP ET R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1019.
- 17 P. JOLIBOIS, *C.R. Acad. Sci.*, 155 (1912) 353.
- 18 E. WIBERG ET R. BAUER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 607 (1957) 9.
- 19 R. A. FIRESTONNE, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1967) 2629.
- 20 A. RISALITI, S. BOZZINI ET A. STENNER, *Tetrahedron*, 25 (1969) 143.
- 21 M. S. KHARASH ET R. L. HUANG, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 669.
- 22 A. MARCHAND, J. MENDELSON, M. LEBEDEFF ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 379.
- 23 G. DUBOUDIN, communication privée.
- 24 R. CORRIU ET G. LANNEAU, *Tetrahedron Lett.*, 2 (1970) 165.
- 25 J. VALADE ET J. G. DUBOUDIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2696.
- 26 H. O. HOUSE ET B. M. TROST, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1341.
- 27 W. D. KUNLER, J. N. SHOOLERY ET F. BRUTCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2, 533.
- 28 Z. WELWART ET G. CHAUVIERE, communication privée; *Bull. Chim. Soc. Fr.*, (1968) 4859.
- 29 V. S. SHINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 285.
- 30 G. E. DUNN ET J. WARKENTIN, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 74.
- 31 M. COHEN ET F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4387.
- 32 J. ROCEK ET J. KRUPICKA, *Chem. Listy*, 52 (1958) 1735.
- 33 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 34 C. FRITSCH, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1960.
- 35 C. L. FRYE, Ph. D. Thèse, The Pennsylvania State University, 1960.
- 36 L. TYLER, L. H. SOMMER ET F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1948) 2876.