Journal of Organometallic Chemistry, 150 (1978) 187—201
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTIONS D'HALOGENO-2, -3 ET -4 ALCOXYSILANES AVEC LE MAGNESIUM: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ETUDE DU MECANISME

PIERRE FOSTEIN et JEAN-CLAUDE POMMIER

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 15 novembre 1977)

Summary

The Grignard reaction with 2-, 3- or 4-halogenoalkoxysilanes does not lead to stable organomagnesium derivatives. Besides, or sometimes instead of, the normally expected elimination, a coupling or a disproportionation reaction takes place. It is shown that this unexpected behaviour occurs via free radical species at the surface of the magnesium, the process involving quite a long life time for the free radical intermediate $Me_3SiO(\dot{C})_n$.

The exact nature of the elimination is less obvious, but the results lead to us believe that it stems from the intermediate formation of an unstable organomagnesium derivative.

Résumé

Les réactions du magnésium avec les halogéno-2, -3 ou -4 alcoxysilanes ne conduisent pas à des organomagnésiens stables. A côté de l'élimination attendue, on observe la formation de dérivés de couplage et de dismution dont l'intervention peut même devenir majoritaire voire exclusive. L'étude que nous avons effectuée montre que ces dernières réactions interviennent à partir d'espèces radicalaires présentes à la surface du magnésium. Pour celà, il est nécessaire d'admettre pour celles-ci une durée de vie non négligeable.

Le mécanisme exact de l'élimination est moins évident, mais les résultats que nous avons obtenus laissent penser qu'elle trouve son origine dans la décomposition d'un organomagnésien intermédiaire instable.

Introduction

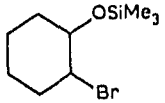
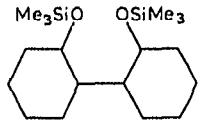
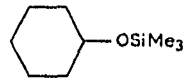
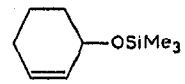
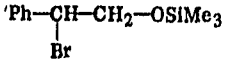
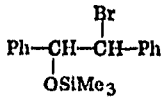
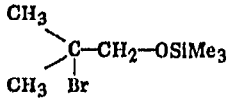
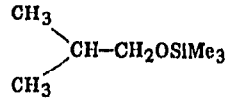
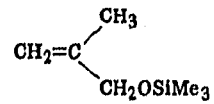
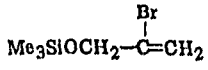
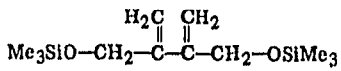
La réactivité d'halogénoéthers vis-à-vis du magnésium a été très largement étudiée, et les résultats montrent que le comportement observé est fonction

(suite à la page 190)

TABLEAU 1

REACTIONS DES BROMO-2 ALCOXYSILANES AVEC LE MAGNESIUM

$Me_3SiO[-\overset{\displaystyle|}{\underset{\displaystyle|}{C}}-]_2Br$		$>C=C<$		R—R		R + H	R — H
$Me_3SiOCH_2CH_2Br$		$CH_2=CH_2$	60%	$Me_3SiO(CH_2)_4OSiMe_3$	27%		
$Me_3SiO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-CH_2Br$		$CH_3CH=CH_2$	40%	$Me_3SiO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-OSiMe_3$	40%		
$Me_3SiO-\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle|}{\underset{\displaystyle|}{C}}}}-CH_2Br$		$CH_3-\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\overset{\displaystyle|}{C}}=CH_2$	27%	$CH_3-\underset{\displaystyle Me_3SiO}{\overset{\displaystyle CH_3CH_2}{\overset{\displaystyle|}{\underset{\displaystyle|}{C}}}}-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle OSiMe_3}{\overset{\displaystyle CH_2CH_3}{\overset{\displaystyle|}{\underset{\displaystyle|}{C}}}}-CH_3$	47%		
$Ph-\underset{\displaystyle OSiMe_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-CH_2Br$		$Ph-CH=CH_2$	10%	$Ph-\underset{\displaystyle OSiMe_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle OSiMe_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-Ph$	35%	$Ph-\underset{\displaystyle OSiMe_3}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-CH_3$ 4%	
	érythro	*cis/trans* 3/2	25%		36%	14%	14%
$CH_3-\underset{\displaystyle Me_3SiO}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-CH_3$		$CH_3-CH=CH-CH_3$		$CH_3-\underset{\displaystyle Me_3SiO}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-\overset{\displaystyle H_3C}{\overset{\displaystyle|}{\underset{\displaystyle|}{CH}}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle|}{\underset{\displaystyle|}{CH}}}-CH-CH_3$		$CH_3-\underset{\displaystyle Me_3SiO}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-CH_2-CH_3$	$CH_3-\underset{\displaystyle Me_3SiO}{\underset{\displaystyle|}{CH}}-CH=CH_2$
	thréo	*cis/trans* 2/3	25%		31%	14%	14%

trans	10%		31%	19%		16%
						
cis	4%		36%	19%		11%
	$PhCH{=}CH_2$	66%				
	$PhCH{=}CH_2$	50%				
						
				30%		30%
	$CH_2{=}C{=}CH_2$	50%				
				10%		

de la longueur de la chaîne séparant les deux fonctions.

Sauf cas particuliers, les β halogénoéthers conduisent très généralement à une élimination, accompagnée parfois d'un produit de couplage, processus dont l'importance semble liée à l'encombrement de la fonction éther [1,2].

Pour les γ halogénoéthers, on atteint la limite de stabilité des organomagnésiens: avec les éther aliphatiques, ils sont relativement stables puisque leur décomposition n'intervient qu'à des températures supérieures à 70°C [3]. Par contre, les dérivés d'éthers phénoliques se décomposent dès la température ambiante en composé cyclopropanique accompagné d'une faible quantité de produit de couplage [4].

En ce qui concerne les halogénoalcoxysilanes, peu de résultats ont été rapportés concernant leur réactivité vis-à-vis des métaux. Moody [5] rapporte la formation d'éthylène lors de la réaction du chloroéthoxytriméthylsilane avec le magnésium, alors que Speier [6] signale l'obtention d'alcools siliciés à partir d'halogéno-3, -4, -5 alcoxysilanes et, de sodium ou lithium:

$$R_3SiO(CH_2)_nCl \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ Li,\ Na} R_3Si(CH_2)_nOH$$

Signalons également les travaux de Normant [7] qui, à partir d'alcoxysilanes β polychlorés observe une compétition entre une élimination et la formation d'un énoxysilane chloré résultant du réarrangement d'une forme carbénoïde intermédiaire.

Les résultats que nous rapportons ici concernent une étude générale de la réactivité d'halogéno-2, -3 et -4 alcoxysilanes.

Résultats

Les halogénoalcoxysilanes ont été synthétisés selon les méthodes rapportées dans la partie expérimentale. Les réactions ont été effectuées avec du magnésium sublimé, dans l'éther éthylique et dans des conditions de stoechiométrie, de dilution et d'hydrolyse identiques dans tous les cas.

(A) Halogéno-2 alcoxysilanes

Les résultats que nous avons obtenus sont rapportés dans le Tableau 1, et appellent les remarques immédiates suivantes:

— L'élimination n'est pas le produit unique de la réaction puisqu'elle est dans la plupart des cas accompagnée de la formation d'un produit de couplage et, lorsque la structure le permet, de produits de dismutation.

— L'élimination n'est nettement majoritaire que dans le cas du dérivé linéaire (bromoéthoxytriméthylsilane) et dans ceux où le brome est en position benzylique. Il est à remarquer que la formation de styrène ou de stilbène dans ces derniers cas n'est pas la force directrice de l'élimination puisque la réaction effectuée avec l'isomère dans lequel la fonction alcoxysilane est maintenant en position benzylique ne conduit qu'à 10% de styrène.

— La formation d'oléfine est légèrement stéréosélective dans le sens d'un processus d'antiélimination.

— Les bromo-2 cyclohexoxysilanes *cis* et *trans* conduisent à des bilans réactionnels qui, bien que voisins, présentent des différences significatives, en particulier au niveau des pourcentages d'élimination.

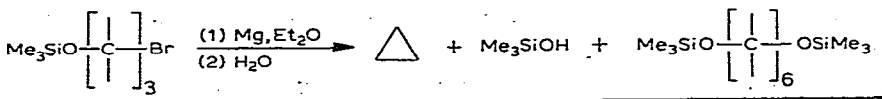
— Lorsque l'halogène est porté par un carbone tertiaire, l'élimination n'est plus observée, mais seulement le produit de dismutation.
— Au cours des réactions, on observe quelquefois soit la présence d'un alcoxysilane saturé, soit un excès de celui-ci par rapport à l'alcoxysilane éthylénique. Ni l'un ni l'autre ne sont dus à l'hydrolyse d'une espèce magnésiene intermédiaire: une hydrolyse effectuée à l'eau lourde ne conduit pas à un alcoxysilane deutérié.

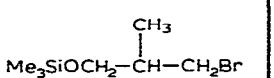
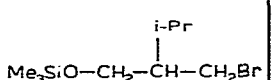
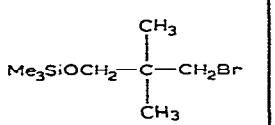
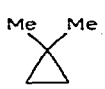
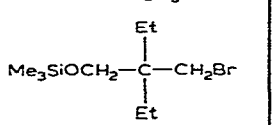
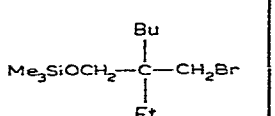
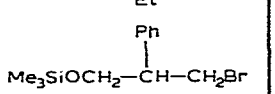
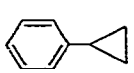
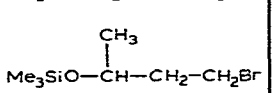
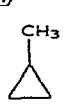
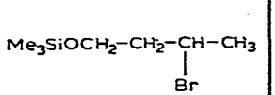
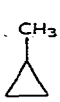
(B) Halogéno-3 alcoxysilanes

Les résultats enregistrés avec ces composés sont consignés dans le Tableau 2, et permettent les remarques suivantes:

TABLEAU 2

REACTION D'HALOGENO-3 ALCOXYSILANES AVEC LE MAGNESIUM



$Me_3SiO(CH_2)_3Br$		69 %	$Si_2C_{12}H_{30}O_2$	13 %
		40 %	$Si_2C_{14}H_{34}O_2$	24 %
		22 %	$Si_2C_{18}H_{42}O_2$	58 %
		45 %	$Si_2C_{16}H_{38}O_2$	39 %
		15 %	$Si_2C_{20}H_{46}O_2$	53 %
		10 %	$Si_2C_{28}H_{54}O_2$	60 %
		30 %	$Si_2C_{24}H_{38}O_2$	40 %
		30 %	$Si_2C_{14}H_{34}O_2$	22 %
		45 %	$Si_2C_{14}H_{34}O_2$	21 %

— Il ne se forme pas d'organomagnésien stable.
— L'élimination conduisant au dérivé cyclopropanique intervient dans tous les cas, mais avec des rendements plus ou moins élevés.
— Le couplage conduisant aux 1,6-dialcoxysilanes est toujours observé, parfois avec des rendements élevés.
— La compétition élimination—couplage est liée à la substitution de la chaîne alcoxylée.
— La substitution progressive du carbone médian favorise largement le couplage malgré un effet de pincement [8] a priori favorable à l'élimination.

(C) Halogéno-4-alcoxysilanes

L'examen du Tableau 3 permet de noter que:
— Dans certains cas, un magnésien stable peut être obtenu, l'hydrolyse du milieu conduisant à un alcoxysilane. De plus, en présence d'acétone, soit en conditions d'addition normale, soit dans les conditions de Barbier, nous avons pu isoler dans les cas du bromo-4-butoxytriméthylsilane et du chloro-4 cyclohexoxytriméthylsilane, l'alcool d'addition correspondant.
— Des réactions secondaires sont encore observées: couplage accompagné de dismutation si l'halogénure est secondaire.

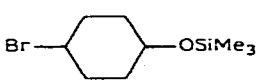
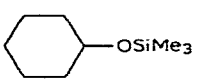
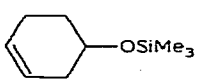
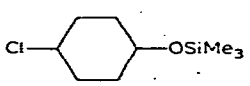
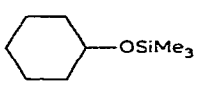
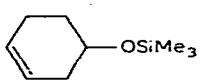
Discussion

(A) Etude du couplage et de la dismutation

Nos résultats montrent que, sauf dans les cas des halogéno-4 alcoxysilanes,

TABLEAU 3

REACTION D'HALOGENO-4 ALCOXYSILANES AVEC LE MAGNESIUM

$Me_3SiO-C-_4X$	R + H	R — H	R—R
$Me_3SiO(CH_2)_4Cl$	$Me_3SiO(CH_2)_3CH_3$ 75%		
$Me_3SiO(CH_2)_4Br$	$Me_3SiO(CH_2)_3CH_3$ 60%		$Me_3SiO(CH_2)_8OSiMe_3$ 12%
	 25 %	 15 %	Produits lourds
	 62 %	 13 %	Produits lourds
$CH_3-CH(OSiMe_3)-(CH_2)_2-CH(Br)-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_3-CH(OSiMe_3)-CH_3$ 35%	$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(OSiMe_3)-CH_3$ 16%	Produits lourds

aucun organomagnésien stable n'a pû être obtenu, et que la proportion de dérivé de couplage et de dismutation est exceptionellement importante puisque ce processus peut même devenir exclusif. Ce fait expérimental était suffisamment inhabituel pour que nous tentions d'approcher le mécanisme de ces réactions en effectuant certaines réactions complémentaires concernant des points précis.

Cependant, nous avons affaire ici à un processus relativement délicat puisqu'il concerne la synthèse magnésienne et que les phénomènes intervenant au cours des réactions des dérivés halogénés avec le magnésium sont assez complexes. Les études récentes de Blomberg [9], Walborsky [10] et autres [11,12], ont montré que nous avons affaire à une réaction de surface, la première étape consistant en un transfert d'électron du métal vers une antiliante du dérivé halogéné avec formation d'un radical-anion dont une étude cinétique [13] a montré que sa formation constituait l'étape déterminante de la réaction. Le radical-anion se décompose ensuite rapidement pour donner un radical et un anion. En simplifiant beaucoup, la suite du processus dépend de la possibilité du radical soit de coupler avec une espèce MgX de surface pour conduire au magnésien, soit de diffuser dans le milieu.

La nature radicalaire de la réaction magnésienne avait déjà été supposée, depuis longtemps [14,15,16], mais du fait de la faible durée de vie des radicaux, jamais aucun de ceux-ci n'avaient pu être observé en RPE. L'application du

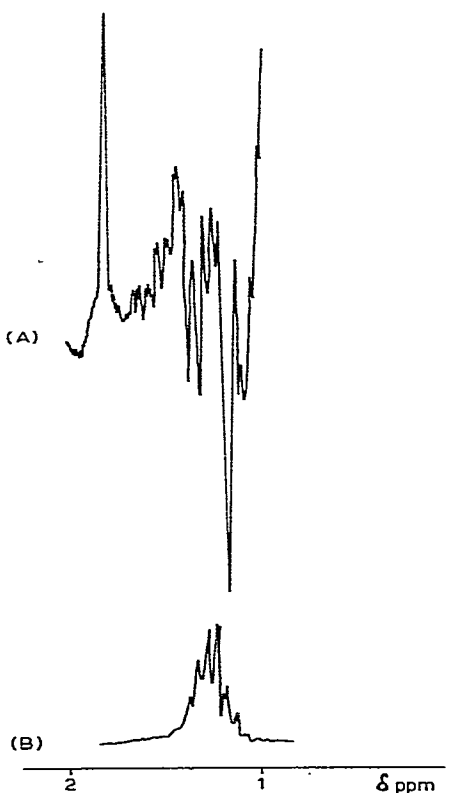


Fig. 1. Phénomène de PANIC sur $Me_3SiOCH_2CH_2CH_2CH_2OSiMe_3$: (A) en cours de réaction; (B) produit de référence.

phénomène RMN de polarisation nucléaire induite chimiquement (PANIC) a permis de montrer, au moins qualitativement la présence d'intermédiaires radicelaires [17], mécanisme qui est maintenant généralement admis.

L'examen de nos résultats montre, du fait de la présence de grandes quantités de produits de couplage et de dismutation, produits typiques de réactions radicalaires, que les halogénoalcoxysilanes, non seulement ne font pas exception à la règle, mais de plus semblent être particulièrement caractéristiques de ce type de processus. Nous nous sommes donc attachés, dans un premier stade à conforter cette hypothèse.

Phénomène de PANIC. Nous avons appliqué à notre cas la technique d'observation de signaux de PANIC et nous avons effectivement obtenu le phénomène pour un produit de couplage ($Me_3SiOCH_2CH_2CH_2CH_2OSiMe_3$) (Fig. 1) ainsi que dans d'autres cas ($CH_3CHBrCH(CH_3)OSiMe_3$) et même dans celui de $BrCH_2—\underset{\displaystyle OSiMe_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H—Ph$ pour lequel on peut observer la séquence émission—absorption sur les protons du styrène formé.

Il semble donc bien que nous soyions en présence d'un processus radicalaire. La question reste maintenant de savoir s'il s'agit de radicaux libres ou de surface. Pour résoudre ce problème, nous avons reconstitué par une voie différente les intermédiaires radicalaires susceptibles de se former.

Reconstitution par voie chimique d'intermédiaires réactionnels. La voie qui nous a semblé la plus simple consiste à faire réagir un halogénoalcoxysilane sur l'hexabutyldiétain en présence de radiations ultraviolettes. Il est en effet connu que les radicaux $R_3Sn^{\cdot}$ ainsi formés réduisent les dérivés halogénés, mais comme, contrairement à R_3SnH, le produit stannique de départ est un mauvais donneur de protons, le radical formé par abstraction de l'halogène possède une durée de vie non négligeable [18]:

$$Bu_3Sn—SnBu_3 \rightarrow 2\ Bu_3Sn^{\cdot}$$

$$Bu_3Sn^{\cdot} + Me_3SiO(CH_2)_nBr \rightarrow Bu_3SnBr + Me_3SiO(CH_2)_n^{\cdot}$$

L'expérience effectuée (dans l'éther éthylique à la même concentration que lors de la réaction magnésienne), conduit uniquement à l'alcoxysilane saturé, et on observe ni élimination, ni couplage:

$$Me_3SiO(CH_2)_2Br \xrightarrow[Et_2O]{Bu_2Sn_2,\ h\nu} Me_3SiOCH_2CH_3$$

Ce résultat montre que dans le cas de la réaction avec le magnésium, le radical ne diffuse pas beaucoup dans le milieu mais reste d'une manière générale à la surface du magnésium, seul le faible excès de dérivé saturé par rapport à l'éthylénique de dismutation pouvant trouver son origine dans cette diffusion.

Effet de la classe de l'halogène. Les tableaux de résultats montrent que, en série aliphatique, les pourcentages de produit de couplage et de dismutation augmentent lorsque le carbone porteur de l'halogène passe de primaire à secondaire puis à tertiaire. Or, cette séquence suit également l'ordre de stabilité des radicaux libres.

Effet de la nature de l'halogène. A priori, plus la liaison carbone—halogène est faible, plus la probabilité d'une scission homolytique augmente. En présence

de magnésium, on sait que les dérivés iodés et bromés conduisent plus facilement à des réactions secondaires [19] et que, pour les halogénures tertiaires, les meilleurs rendements en organomagnésien sont obtenus avec les dérivés chlorés [20]. Dans notre cas (Tableau 4), le même phénomène est observé, la compétition élimination—couplage évoluant vers ce dernier selon la séquence Cl < Br < I.

Influence de la nature du solvant. On attribue généralement au solvant un rôle d'extracteur et d'agent de transfert: il extrait le radical de surface $^{\cdot}MgX$, qui, se recombinant avec $R^{\cdot}$, conduit finalement à RMgX. Plus le solvant est basique et plus son pouvoir extracteur est important. Appliqué au cas du bromoéthoxysilane (Tableau 5), les résultats montrent effectivement une diminution du couplage lorsque l'on passe des éthers à chaîne linéaire au THF.

Effet de dilution et de la quantité de magnésium. Si l'on a affaire à un phénomène de surface, une augmentation de la dilution seule doit avoir peu d'effet sur le bilan réactionnel alors qu'une augmentation simultanée de la dilution et de la quantité (donc de la surface) de magnésium doit diminuer la réaction de couplage ainsi que la dismutation. C'est bien ce que l'on observe (Tableau 6), de même qu'une augmentation sensible de la quantité de produit provenant de l'arrachement d'un proton au solvant par l'espèce radicalaire extraite de la surface du magnésium.

L'ensemble de ces résultats montre que les réactions de couplage et de dismutation trouvent bien leur origine dans des processus radicalaires de surface. L'espèce responsable de ce processus doit avoir une longue durée de vie comme le montre l'importance relative des réactions auxquelles il donne naissance. Une explication à ce phénomène pourrait être trouvée dans une stabilisation particulière de ce radical, surtout dans les cas de dérivés substitués sur le carbone porteur de l'halogène, par un retour de l'électron dans une couche "*d*" du silicium. Il a été montré en effet par RPE que le radical obtenu par addition de $Me_3SiO^{\cdot}$ sur l'isobutène possède une conformation figée [21] (Schéma 1).

(B) Etude de l'élimination

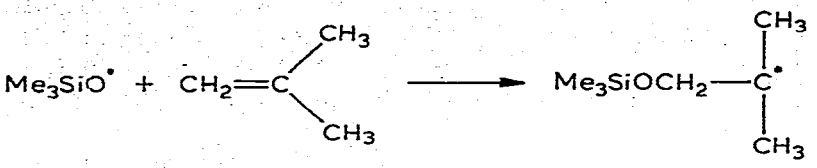
Si l'origine radicalaire des réactions précédentes ne semble pas faire de doute, par contre celle de l'élimination pose certains problèmes. Le fait d'observer une compétition entre les deux réactions laisse à penser qu'elles ne procèdent pas selon le même mécanisme, mais d'autre part, l'observation de signaux de PANIC lors de la formation de styrène pouvait laisser penser le contraire.

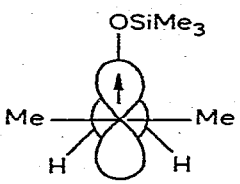
TABLEAU 4

EFFET DE LA NATURE DE L'HALOGENE SUR LA COMPETITION ELIMINATION—COUPLAGE DANS LE CAS DE $Me_3SiO(CH_2)_2Br$ ET $Me_3SiO(CH_2)_3Br$

	Cl	Br	I
(a) $Me_3SiO—[CH_2]_2—X + Mg$			
$CH_2=CH_2 + Me_3SiOH$	70%	60%	60%
$Me_3SiO—[CH_2]_4—OSiMe_3$	0%	27%	2—3%
(b) $Me_3SiO[CH_2]_3—X + Mg$			
$\triangle$ + Me_3SiOH	60%	69%	50%
$Me_3SiO—[CH_2]_5—OSiMe_3$	0%	13%	30%

SCHEMA 1





Comme nous l'avons déjà noté, l'élimination conduisant aux butènes-2 dans le cas de $Me_3SiOCH(CH_3)CH(CH_3)Br$ n'est que peu stéréosélective. Des résultats analogues ont été obtenus lors de la réaction du zinc sur les β bromoéthers [22], alors que l'action du magnésium (THF) sur les dibromo-2,3 butanes (*méso*) et *thréo* est entièrement stéréospécifique [23].

Nous avons également effectué une étude de la stéréochimie de l'élimination dans les cas des γ halogénoalcoxysilanes à la fois sur le carbone porteur de l'halogène et sur celui porteur du groupe alcoxylé.

Stéréochimie au niveau du carbone porteur de l'halogène. Pour atteindre ce but, nous avons réalisé la synthèse suivante (Schéma 2). L'addition d'acide bromhydrique sur l'acide tiglique (*E*) conduit à l'acide bromo-3 méthyl-2 butyrique, dont la décomposition en milieu basique conduit par un processus stéréospécifique [24] au butène-2 *trans* [25]. L'ensemble des réactions est donc stéréospécifique et conduit finalement au bromo-2 méthyl-3 butoxytriméthylsilane *érythro*.

L'action du magnésium sur ce composé donne les résultats suivants (Schéma 3).

TABLEAU 5

EFFET DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LA COMPETITION ELIMINATION—COUPLAGE DANS LES CAS DE $Me_3SiO(CH_2)_2Br$ ET $Me_3SiO(CH_2)_3Br$

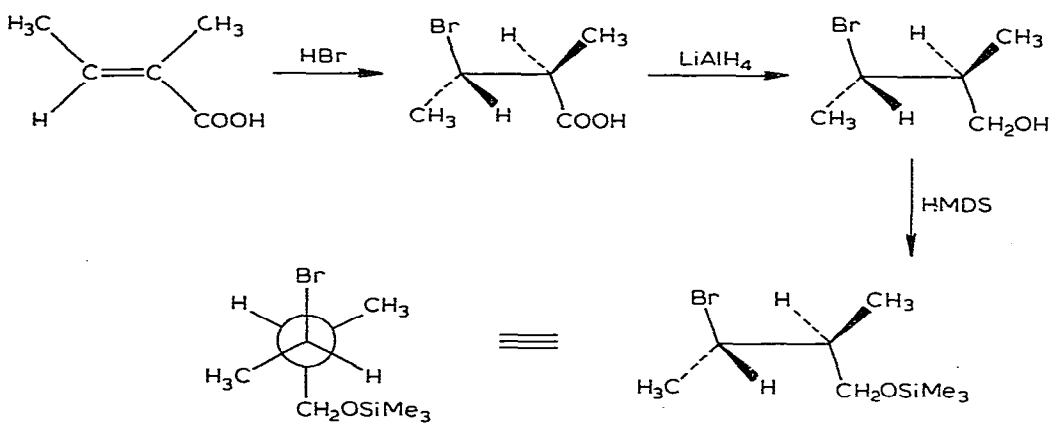
	$Me_3SiO(CH_2)_2Br$ + Mg		$Me_3SiO(CH_2)_3Br$ + Mg	
	$CH_2=CH_2$ (%)	1,4-Dialcoxysilanes (%)	△ (%)	1,6-Dialcoxysilanes (%)
Et_2O	60	27	69	13
Bu_2O	50	25	60	11
i-Pr_2O	Pas de réaction		65	3 à 4
	0	13	66	0
	0	10	65	9

TABLEAU 6

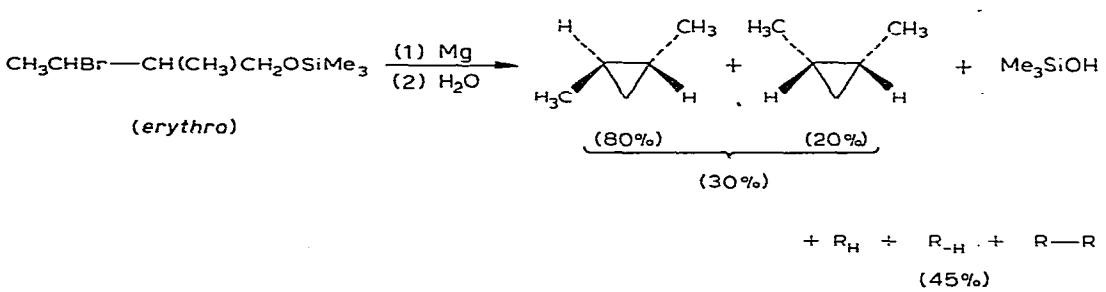
EFFET DE LA DILUTION ET DE LA QUANTITE DE MAGNESIUM SUR LES POURCENTAGES RELATIFS D'ELIMINATION, DE COUPLAGE ET DE DISMUTATION DANS LE CAS DU BROMO-1 CYCLOHEXOXY-2 TRIMETHYLSILANE

		+ Me_3SiOH	R—R	R + H	R — H
RX	1				
Mg	1.3	10%	31%	19%	16%
Et_2O					
3 Volumes					
RX	1				
Mg	1.3	9%	26%	20%	15%
Et_2O					
10 Volumes					
RX	1				
Mg	5	12%	14%	27%	9%
Et_2O					
10 Volumes					

SCHEMA 2



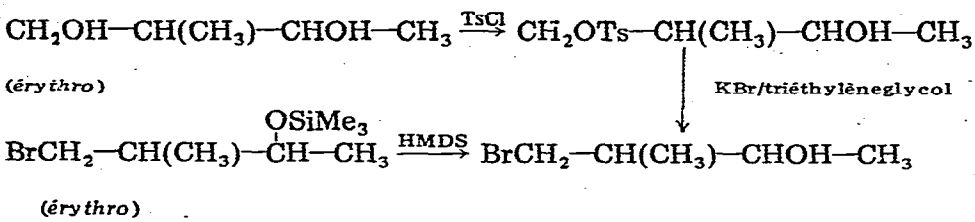
SCHEMA 3



Il s'agit donc ici encore d'un processus d'antiélimination majoritaire. Cette interprétation doit cependant être tempérée par le fait que le produit majoritaire est également thermodynamiquement favorisé [26].

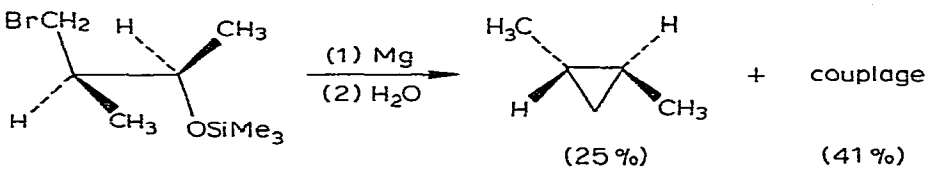
Stéréochimie au niveau du carbone alcoxylé. Cette stéréochimie a pu être appréciée en partant du bromo-1 méthyl-2 butoxy-3 triméthylsilane *érythro* préparé à partir du méthyl-2 butanediol-1,3 *érythro* [27] (Schéma 4).

SCHEMA 4



La réaction de ce composé avec le magnésium conduit aux résultats suivants (Schéma 5).

SCHEMA 5



On obtient donc uniquement le *trans*-diméthylcyclopropane, ce qui implique une inversion totale au niveau du carbone alcoxylé, c'est-à-dire dans la terminologie de Nickon et Werstiuk [28], un état de transition du type W ou "exosickle" (⌐~).

Cette stéréochimie ainsi que les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous laissent penser que l'élimination a pour origine un processus ionique, soit à partir d'un carbanion, soit à partir d'une espèce intermédiaire.magnésienne très instable. Nous préférons pour l'instant la deuxième hypothèse pour la raison suivante: lors des réactions d'halogénoalcoxysilanes avec le lithium ou le sodium [6], on assiste à une attaque de la liaison Si—O avec formation d'un alcool silicié que nous n'avons, dans notre cas, jamais observé.

Le seul contre-argument consiste en l'observation de signaux de PANIC pour le styrène. Cependant, comme d'une part, le phénomène est qualitatif et que la présence de faible quantité de produits provenant d'un processus radicalaire peut donner lieu à des signaux importants et que, d'autre part, le styrène est très sensible à la présence de radicaux libres, nous sommes tentés d'attribuer au cas du composé $Ph—\underset{\underset{OSiMe_3}{|}}{CH}—CH_2Br$ une place à part dans cette série de composés siliciés. De plus, l'absence totale de produit de couplage dans l'autre isomère où pourtant le radical, puisque benzylique, est très stabilisé, est en défaveur de la formation d'intermédiaires radicalaires dans cet exemple précis.

Conclusion

En résumé, les halogéno-2, -3 ou -4 alcoxysilanes, ne conduisent pas, avec le magnésium, à des organomagnésiens stables, sauf cas exceptionnel. A côté de la

réaction d'élimination normalement attendue, on observe la formation de produits de couplage et de dismutation, ces derniers processus pouvant devenir souvent majoritaires, voire exclusifs. Il s'agit là d'un phénomène inhabituel en synthèse magnésienne sauf lorsqu'un radical stable constitue l'espèce intermédiaire.

L'étude du mécanisme que nous avons effectuée montre que dans notre cas, ces réactions sont effectivement d'origine radicalaire et qu'elles se produisent à la surface du magnésium. L'importance de leur intervention implique une longue durée de vie au radical de surface intermédiaire.

La nature exacte de l'élimination est moins évidente, mais les résultats que nous avons enregistrés nous font pencher vers la formation d'un organomagnésien intermédiaire instable qui évoluerait vers la formation d'un éthylénique on d'un dérivé cyclopropanique.

Partie expérimentale

Techniques physico-chimiques

Les appareils suivants ont été utilisés: I.R.: Perkin—Elmer 457 et Leitz; masse: A.E.I., M.S. 12; RMN; Perkin—Elmer R12; chromatographie: Intersmat IGC 12 MB, Hewlett—Packard FM 5750, Perkin—Elmer 154D (chromatographie des gaz).

Matières premières siliciées et stanniques

Le chlorotriméthylsilane, produit commercial (Rhône-Poulenc), a été distillé avant chaque utilisation. Il constitue le produit de base de la préparation de l'hexaméthyldisilazanne [29].

Le méthoxytributylétain et l'hexabutyldiétain ont été préparés par des voies classiques [30,31].

Synthèse des halohydrines

Les β halohydrines ont été préparées selon divers procédés: action de *N*-halogénosuccinimide sur les oléfines [32,33]; réduction de β halogénocétones par $LiAlH_4$ [34,35]; substitution à partir de dérivés 1,2-dihalogénés [36,37]; ouverture d'époxides par HBr [38].

Les γ halohydrines ont été obtenues: à partir de diols 1,3 [39]; par ouverture d'oxétanes [40].

Les δ halohydrines ont été préparées par ouverture des tétrahydrofurannes correspondants [41,42].

Halogénoalcoxysilanes

A partir des halohydrines, deux méthodes ont été utilisées: silylation directe à l'HMDS; préparation de l'halogénoalcoxyétain [43] puis échange avec Me_3SiCl [44].

L'ouverture directe d'hétérocycles oxygénés peut également conduire aux halogénoalcoxysilanes [45].

Réactions des halogénoalcoxysilanes avec le magnésium

Dans tous les cas, les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées: dans un ballon à trois tubulures, on place 0.13 at. g de magnésium sublimé

recouvert de 20 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 0.1 mol d'halogénoalcoxysilane dilué dans le triple de son volume d'éther anhydre. Après addition, le reflux est maintenu deux à 3 h. L'hydrolyse est ensuite effectuée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, la phase organique séchée et distillée. Dans les cas où un dégagement gazeux est obtenu, les gaz correspondants sont recueillis sur une cuve à eau et analysés par chromatographie.

Les produits de départ et ceux obtenus correspondent par leurs caractéristiques aux dérivés décrits dans la littérature, et possèdent des analyses C, H, O, Si, compatibles avec leur structure.

Polarisation nucléaire induite chimiquement

Les expériences sont effectuées dans un tube RMN à partir de cristaux de magnésium au moment du maximum d'intensité du phénomène. Signalons que du fait de l'hétérogénéité du milieu et de l'ébullition de l'éther, l'observation ou non des signaux présente souvent un caractère aléatoire.

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur C. Blomberg pour ses discussions et suggestions fructueuses ainsi que pour le don d'échantillons de cristaux de magnésium ultra-pur. L'un de nous (P.F.) remercie la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine pour l'octroi d'une Bourse de Thèse.

Bibliographie

1 Pour de nombreuses références: J. Ficini, G. Sarrade-Loucheur et H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 1219; A.A. Ponaras, Tetrahedron Lett., (1976) 3105.
2 R.C. Tallman, J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934) 126.
3 J. Hanonet, Bull. Soc. Chim. Fr., 33 (1905) 528; W. Renfrow, D. Oakes, C. Lauer et T.A. Walter, J. Org. Chem., 26 (1961) 935; N. Rabjohn et M.J. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 6290.
4 R. Paul, C.R. Acad. Sci., 192 (1931) 964.
5 L.S. Moody, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 5754.
6 J.L. Speier, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 1003.
7 J.F. Normant, J. Villiéras et C. Bacquet, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 355.
8 R.M. Beesley, C.K. Ingold et J.F. Thorpe, J. Chem. Soc., (1915) 1080.
9 H.H. Grootveld, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett., (1971) 1999; C. Blomberg, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 2143.
10 H.M. Walborsky,et M.S. Aronoff, J. Organometal. Chem., 51 (1973) 31.
11 E.A. Hill, J. Org. Chem., 91 (1975) 123.
12 H.L. Goering et F.H. McCarron, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 2287.
13 R.J. Rogers, H.L. Mitchell, Y. Fujiwqra et G.M. Whitesides, J. Org. Chem., 39 (1974) 857.
14 M. Gomberg et W.E. Bachman, J. Chem. Soc., 49 (1927) 238.
15 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, Grignards reactions of non metallic substances, Prentice Hall, New-York, 1954, p. 51.
16 C. Ruchardt et H. Trautwein, Chem. Ber., 95 (1962) 1197.
17 H.W.H.J. Bodewitz, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett., 29 (1973) 719.
18 H.G. Kuivila et C.C. Pian, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1974) 369.
19 V.V. Chelintzev, Zh. Russ. Fiz. Khim. Obsch., 36 (1903) 37.
20 H. Gilman et E.A. Zoellner, Rec. Trav. Chim., 47 (1932) 1058.
21 B.J. Edge et J.K. Kochi, J. Chem. Soc., Perkin II, 182 (1973).
22 H.O. House et R.S. Ro, J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929) 2534.
23 W.M. Schubert, B.S. Rabinovitsh, N.R. Larson et V.A. Sims, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 4590.
24 M.S. Newman, Steric effects in organic chemistry, Wiley interscience, 1956, p. 364.
25 W.G. Young, R. Dillon et H. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929) 2534; S. Winstein, D. Pressman et W.G. Young, J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939) 1646.

26 N.C. Baird et M.J.S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3966.
27 B. Fremaux, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 4250.
28 A. Nickon et N.H. Werstiuk, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3914.
29 R.O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc., 66 (1944) 1707.
30 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vasishtha, Chem. Ind., (1967) 6299.
31 J.C. Pommier, Thèse, Bordeaux, 1966, p. 80.
32 C.O. Guss et R. Rosenthal, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 2549.
33 D.R. Dalton, J.B. Hendrickson et D. Jones, J. Chem. Soc. D,
34 G. Bodene, H. Bodot et A. Nattague, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 876,
35 H.S. Golinkin, B.M. Parbhoo et R.E. Robertson, J. Can. Chem., 48 (1970) 1296.
36 Org. Synth., Vol. 5, p. 49.
37 L.F. Hatch, H.E. Alexander et J.D. Randolph, J. Org, Chem., 15 (1950) 654.
38 H. Bodot, J. Julien et M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. Fr., (1958) 1097.
39 S. Searles, J.R.G. Nickerson et W.R. Witsieppe, J. Org. Chem., 24 (1960) 1839.
40 S. Searles, K.A. Pollart et F. Block, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 952.
41 D. Starr et R.M. Hixon, J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934) 1596.
42 Y. Takeoka, Bull. Chem. Soc. Jap., 35 (1952) 1371; G. Gastorina, Ann. Chim., (Rome), 51 (1961) 499.
43 B. Delmond, J.C. Pommier et J. Valade, Tetrahedron. Lett., (1967) 5289.
44 B. Delmond, Thèse, Bordeaux, 1972.
45 R.O. Sauer et W.I. Patnoe, J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945) 1548.