

ACTION DES TRIORGANOSILANES SUR LES (DICHLOROMÉTHYL)SILANES

BERNARD MARTEL

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire 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 17 octobre 1969)

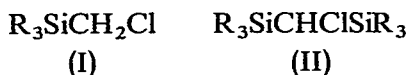
SUMMARY

The reduction of (dichloromethyl)silanes and (dichloromethylene)bissilanes by triorganosilicon hydrides was investigated under various conditions (no catalyst; ZnCl_2 ; UV irradiation) and used to prepare two (monochloromethyl)silanes. The preparation of such derivatives is facilitated by this procedure. Moreover, it is found that disilyl compounds are more reactive towards silicon hydrides than monosilyl derivatives.

RÉSUMÉ

La réduction des dichlorométhylsilanes et (dichlorométhylène)bissilanes par les triorganosilanes a été étudiée dans différentes conditions (absence de catalyseurs; ZnCl_2 ; irradiation UV) et a permis de préparer deux (monochlorométhyl)silanes. Cette méthode de synthèse paraît plus pratique que les procédés antérieurement décrits. D'autre part, on a montré que les composés disiliciés sont plus réactifs vis-à-vis des triorganosilanes que les dérivés monosiliciés.

Un mode de synthèse des (dichloro)- et des (trichlorométhyl)silanes a été récemment rapporté indépendamment par Seyferth¹ et Bamford². Cette méthode ne présente pas les inconvénients des procédés d'halogénéation directe des méthylsilanes, toutefois elle ne permet pas de préparer des dérivés monohalogénés de types (I) et (II):

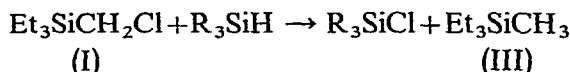
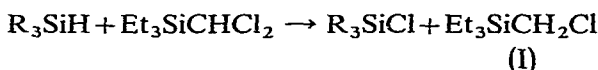


Disposant de quantités importantes de (dichlorométhyl)silanes préparés par la méthode de Bamford² et désirant utiliser pour nos synthèses des composés de types (I) et (II), nous avons recherché des méthodes de préparation de (I) et (II), à partir des dérivés dichlorés correspondants.

Nous exposons ci-dessous les premiers résultats obtenus dans l'étude de l'action des triorganosilanes sur les (dichlorométhyl)silanes. Divers travaux³⁻⁷ concernant la réduction des haloalcanes par les triorganosilanes ont paru récemment.

ACTION DES TRIORGANOSILANES SUR LE (DICHLOROMÉTHYL)TRIÉTHYLSILANE

Les équations de cette réaction sont les suivantes :



Les proportions de (I) et (III) dépendent des conditions opératoires :

- Lorsque la réaction est effectuée sous irradiation ultraviolette et à température élevée ($\geq 170^\circ$), la réduction du (dichlorométhyl)triéthylsilane est complète et conduit essentiellement à (III) (essais 4 et 5); à température plus basse ($\sim 100^\circ$), on obtient uniquement (I) (essai 6).
- Au reflux du triorganosilane et en l'absence de catalyseur, le dérivé monochloré est prédominant (essais 1, 2 et 3).

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

Des essais effectués avec le (dichlorométhyl)triméthylsilane montrent que la réactivité de ce composé est analogue à celle du dérivé triéthylsilicé.

TABLEAU 1

RÉSULTATS DE L'ACTION DES TRIORGANOSILANES SUR LE (DICHLOROMÉTHYL)TRIÉTHYLSILANE

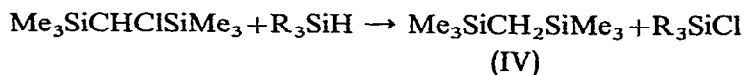
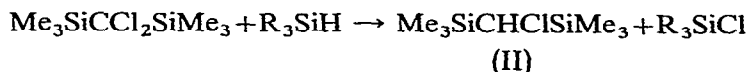
Essai no.	Silane	Temps de réaction (h)	Temp. (°C)	Produits ^a (%)		
				$Et_3SiCHCl_2$	$Et_3SiCH_2Cl^b$	$Et_3SiCH_3^b$
1	Bu_3SiH^c	48	210	0	87	13
2	Pr_3SiH^c	96	170	0	90	10
3	Et_3SiH^c	96	140	36	60	4
4	Bu_3SiH^d	$8\frac{1}{2}$	190	0	~ 1	~ 99
5	Pr_3SiH^d	24	140	0	25	75
6	Et_3SiH^d	48 ^e	105	10	90	0

^a Pourcentages déterminés par chromatographie de partage gaz-liquide (CPGL) et RMN. ^b Caractérisation effectuée par CPGL, RMN et analyse quantitative. ^c 1.5 mole de silane, 1 mole de dérivé dichloré.

^d 2 moles de silane, 1 mole de dérivé dichloré; catalyseur: irradiation ultraviolette. ^e Après une irradiation de 24 h, le produit ayant fortement bruni, est distillé puis soumis à une irradiation de 24 h.

ACTION DES TRIORGANOSILANES SUR LE (DICHLOROMÉTHYLÈNE)BIS(TRIMÉTHYLSILANE)

Les équations de cette réaction sont les suivantes :



Dans ce cas, il est plus difficile de limiter la réaction. On obtient dans presque tous les essais, une quantité importante de produit (IV), comme le montre le Tableau 2.

TABLEAU 2

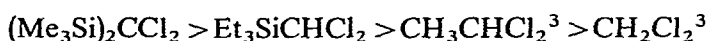
RÉSULTATS DE L'ACTION DES TRIORGANOSILANES SUR LE (DICHLOROMÉTHYLÈNE)BIS(TRIMÉTHYLSILANE)

Essai no.	Silane ^a	Temps de réaction (h)	Temp. (°C)	Produits ^b (%)		
				(Me ₃ Si) ₂ CCl ₂	(II) ^c	(IV) ^c
7	(n-Bu) ₃ SiH	26	210	0	75	25
8	Et ₃ SiH	72	140	50	48	2
9	Et ₃ SiH	196	140	0	93	7
10	Et ₃ SiH ^d	48	110	0	63	37

^a 1.5 mole de triorganosilane, 1 mole de dérivé dichloré. ^b Pourcentages déterminés par CPGL et RMN.^c Caractérisation effectuée par CPGL, RMN et analyse quantitative. ^d Catalyseur : irradiation ultraviolette.

Divers essais ont été également effectués en présence de chlorure de zinc ; nous n'avons pas constaté d'effet catalytique particulier de ce composé.

En conclusion, ce travail préliminaire a permis de mettre en évidence la différence de réactivité entre le dichloroalcane disilicié et le dérivé monosilicié. Ce résultat comparé à ceux de Nagai et ses collaborateurs⁵ permet de proposer une séquence de réactivité décroissante des dichloroalcane vis-à-vis des triorganosilanes :



Ces différences s'expliquent vraisemblablement par l'effet électronique particulier des groupes trialkylsilyles qui accroît la réactivité des halogènes fixés sur l'atome de carbone et stabilise les intermédiaires formés au cours de la réaction.

Notons enfin, qu'en utilisant les modes opératoires des essais 1, 6 ou 9, nous disposons d'une méthode assez simple de synthèse des composés de types (I) et (II).

Nous poursuivons ces travaux avec divers autres types de catalyseurs afin de rechercher de meilleures conditions de préparation des (monochlorométhyl)silanes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Quelques détails opératoires particuliers à chaque essai figurent dans les Tableaux 1 et 2.

D'une manière générale, les réactions en l'absence de catalyseurs sont effectuées par chauffage d'un mélange de triorganosilane et de dérivé dichloré. En fin de réaction le produit monohalogéné est isolé par distillation fractionnée.

Les réactions sous irradiation sont effectuées dans un ballon de quartz, sous atmosphère d'azote. Les réactifs sont irradiés au moyen d'un brûleur de quartz Philips HPK 125.

Le Tableau 3 renferme quelques caractéristiques physiques des produits isolés.

TABLEAU 3

QUELQUES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES PRODUITS MONOHALOGÉNÉS

Produits	Eb/mm	n_D^{20}	d_4^{20}	RMN $\tau(\text{CHCl})$ (ppm)
Et ₃ SiCH ₂ Cl	85°/35	1.4475	0.912	7.25
(Me ₃ Si) ₂ CHCl	179°/760	1.4510	0.892	7.66

REFERENCES

- 1 D. SEYFERTH, F. M. ARMBRECHT JR. ET E. M. HANSON, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P25.
 - 2 W. R. BAMFORD ET B. C. PANT, *J. Chem. Soc., C*, (1967) 1470.
 - 3 Y. NAGAI, K. YAMAZAKI, I. SHIOJIMA, N. KOBORI ET M. HAYASHI, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) P21.
 - 4 Y. NAGAI, K. YAMAZAKI ET I. SHIOJIMA, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) P25.
 - 5 J. D. CITRON, J. E. LYONS ET L. H. SOMMER, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 638.
 - 6 Y. NAGAI, I. SHIOJIMA, K. NISHIYAMA ET H. MATSUMOTO, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 26 (1968) 999; *Chem. Abstr.*, 70 (1969) 46584.
 - 7 Y. NAGAI, K. YAMAZAKI, I. SHIOJIMA, M. HAYASHI ET H. MATSUMOTO, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, (1968) 1004; *Chem. Abstr.*, 70 (1969) 46692.
- J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 311-314