

NOUVELLES MÉTHODES DE CRÉATION DE LIAISONS SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES VI. DOUBLE SILYLATION EN 1,4 DE DIÈNES CONJUGUÉS

J. DUNOGUES, R. CALAS, J. DEDIER, ET F. PISCIOTTI (collaboration technique de P. LAPOUYADE)

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 22 mai 1970)

SUMMARY

In hexamethylphosphoric triamide and in the presence of magnesium, triorganochlorosilanes react with conjugated dienes to yield 1,4-addition products. In the aliphatic series the diorganodichlorosilanes lead to the formation of 1-sila-3-cyclopentenes.





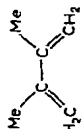
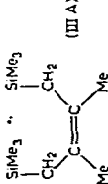
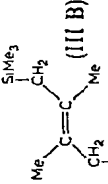



RÉSUMÉ

Dans l'hexaméthylphosphorotriamide et en présence de magnésium, les triorganochlorosilanes réagissent avec les hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées pour donner le composé d'addition en 1,4 du système conjugué. Les diorganodichlorosilanes conduisent, en série aliphatique, à la formation de 1-sila-3-cyclopentènes.

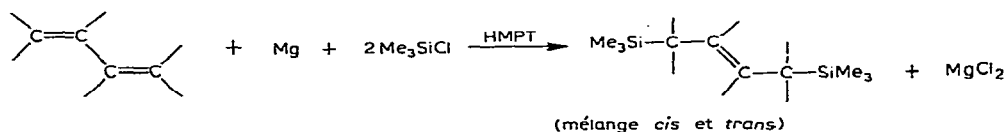
INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs, nous avons réalisé une double silylation d'hydrocarbures non saturés à double liaison activée par conjugaison avec un ou plusieurs groupes aromatiques¹ ou un groupe carbonyle². Cette note décrit l'extension de notre méthode de création de liaisons Si-C au cas des diènes conjugués. Dans ce domaine, rappelons que Weyenberg, Toporcer et Nelson³ ont réalisé une double silylation en 1,4 d'hydrocarbures de la famille du 1,3-butadiène à partir de chlorosilanes et d'un métal alcalin (sodium ou surtout lithium) dans le tétrahydrofuranne comme solvant.

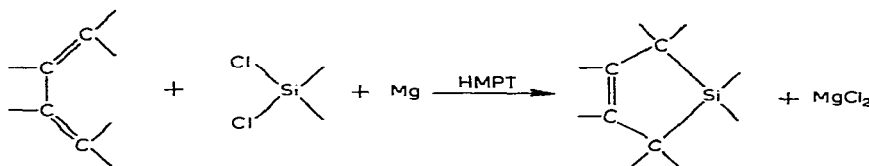
Pour notre part, nous avons étudié l'action du triméthylchlorosilane sur quelques diènes conjugués en présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), soit en série aliphatique (2,3-diméthylbutadiène), soit en série alicyclique (1,3-cyclohexadiène et 1,3-cyclooctadiène). Nous avons ainsi effectué une double silylation en 1,4 du diène conjugué selon l'équation :

Diène	Agent de silylation	Temps de réaction (h) ^a	Produits obtenus	Rdt (%)	Constantes physiques			Analyse: trouvé (calc.) (%)		
					Éb/mm	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵	C	H	Si
	Me ₃ SiCl	65	(I) 	65	121-124°/25	1.4728 ^c	0.857 ^d	63.58 (63.71)	11.41 (11.50)	24.87 (24.77)
	Me ₃ SiCl	120	(II) ^b 	68	143°/25	1.4793 ^c	0.865 ^d	66.18 (66.14)	11.79 (11.81)	21.87 (22.04)
	Me ₃ SiCl	72	(III A) + (III B) ^c  	66	113-115°/25			63.25 (63.15)	12.34 (12.28)	24.28 (24.56)
					109°/29	1.4520	0.803			
					116°/27	1.4565	0.811			
	Me ₂ SiCl ₂	72	(IV) 	40	58°/28	1.4550	0.835	68.23 (68.57)	11.26 (11.42)	20.26 (20.00)
	Ph ₂ SiCl ₂	192	(V) 	51	151-155°/1 ^f			81.80 (81.81)	7.59 (7.57)	10.70 (10.60)
H ₂ C=CH-CH=CH ₂	Me ₂ SiCl ₂	96	(VI) 	20	99°/760	1.4435	0.806	64.19 (64.28)	10.58 (10.71)	25.11 (25.00)

^a Le temps de réaction est variable selon les essais mais l'on chauffe jusqu'à disparition totale du magnésium. ^b Constitué de ~10% *cis* et ~90% *trans*. Si l'on admet que le dérivé *cis* a un temps de rétention plus faible que le dérivé *trans* en chromatographie en phase vapeur sur colonne de silicone SE 30 à 20% sur Célite, comme nous l'avons vérifié dans le cas des dérivés du 2,3-diméthylbutadiène. ^c n_D²⁰. ^d d₄²⁰. ^e Constitué de 30-40% (IIIA) et 70-60% (IIIB). Les deux isomères ont été séparés par chromatographie préparative en phase vapeur et identifiés à ceux préparés par réf. 3. ^f F. 49°.



Avec le diméthyl- ou le diphenyldichlorosilane nous obtenons avec des rendements importants, le produit de cyclisation :



Cette réaction est applicable au butadiène.

L'étude physicochimique des produits obtenus nous permet d'affirmer que la double silylation s'effectue en 1,4 et non en 1,2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Double silylation du 1,3-cyclohexadiène

Nous avons chauffé avec agitation pendant 65 h au reflux du milieu réactionnel un mélange de 2.4 g (0.1 atome-g) de magnésium en poudre, 8 g (0.1 mole) de 1,3-cyclohexadiène, 38 g (0.35 mole) de triméthylchlorosilane et 100 ml d'HMPT. Le magnésium disparaît totalement et le milieu se sépare en deux phases. Après refroidissement, hydrolyse acide des deux phases dans l'eau glacée, extraction à l'éther, séchage et distillation, nous avons recueilli 14.7 g (65%) d'un mélange des isomères du 1,4-bis(triméthylsilyl)-2-cyclohexène (I) (Éb. 121–124°/25 mm; n_D^{20} 1.4728; d_4^{20} 0.857) identifié par IR, RMN, spectrométrie de masse et microanalyse. (Trouvé: C, 63.58; H, 11.41; Si, 24.87. $C_{12}H_{26}Si_2$ calc.: C, 63.71; H, 11.50; Si, 24.77%.)

(I) est constitué d'environ 30% de dérivé *cis* et 70% de *trans*.

Autres résultats

Nous avons opéré dans des conditions similaires avec le 1,3-cyclooctadiène et le diméthylbutadiène. Dans le cas du butadiène nous avons opéré en autoclave. Lors des essais effectués avec le diméthyl- et le diphenyldichlorosilane, le diène conjugué et le chlorosilane ont été utilisés mole à mole pour favoriser la formation du 1-sila-3-cyclopentène correspondant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

DISCUSSION

L'étude RMN des produits obtenus, résumée dans le Tableau 2, nous a conduits à admettre une addition en 1,4 au système conjugué.

Dans le cas du 2,3-diméthylbutadiène, les composés obtenus par addition 1,2 comporteraient toujours des protons éthyléniques terminaux: aucun des spectres RMN des composés (IIIA), (IIIB), (IV) et (V) ne présente de signal dans la région des

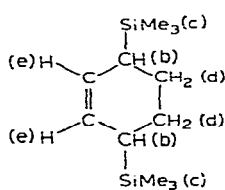
TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES δ (EN PPM)^a

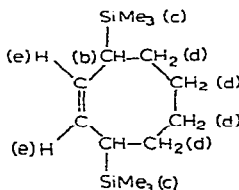
Produits	Atomes d'hydrogène				
	a	b	c	d	e
(I)		0.97 à 2.07	0.00	0.97 à 2.07	5.57
(II)		1.73	0.00	1.73	5.38
(III A)	1.62	1.45	0.00		
(III B)	1.55	1.50	0.00		
(IV)	1.67	1.27	0.12		
(V)	1.80	1.80	7.1 à 7.6		
(VI)		1.25	0.16		5.78

^a Référence interne TMS; solvant CCl₄.

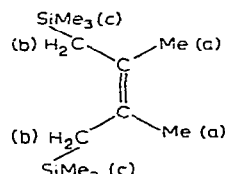
protons éthyléniques ce qui est en accord avec l'addition 1,4 et permet de rejeter l'addition 1,2. De plus, les composés résultant de l'addition 1,2 comporteraient une grande variété de sites protoniques (5 au moins), ce qui est incompatible avec la simplicité des spectres observés qui s'interprètent parfaitement avec les structures résultant de l'addition 1,4. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Weyenberg, Toporcer et Nelson³ lors de la double silylation du 2,3-diméthylbutadiène par le triméthylchlorosilane en présence de lithium et dans le tétrahydrofurane. Dans le cas de (III) l'attribution *cis* et *trans* a été déterminée selon les critères des auteurs précités³.



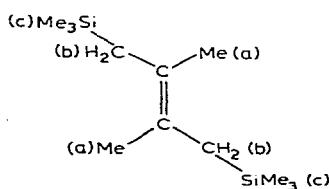
(I)



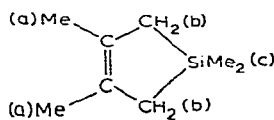
(II)



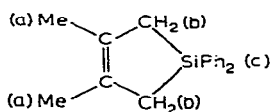
(III A)



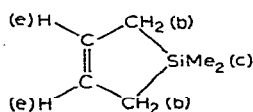
(III B)



(IV)



(V)



(VI)

Dans le cas du butadiène, le composé résultant de l'addition 1,2 comporterait un système vinylique incompatible avec la simplicité du spectre des protons éthyléniques pour lesquels on observe un pic à allure de triplet, avec une constante de couplage apparente de 1.2 Hz. Ce couplage se retrouve pour les protons (b) qui se présentent sous forme d'un doublet (les constantes de couplage entre 1 proton éthylénique et les 2 protons en α sont sans doute identiques à cause de la planéité du silacyclopentène). De plus, mis à part les deux CH_3 portés par le silicium, le composé d'addition 1,2 comporterait 3 protons éthyléniques et 3 protons aliphatiques alors que le composé d'addition 1,4 comporte 2 protons éthyléniques et 4 protons aliphatiques, ce qui est parfaitement en accord avec l'intégration qui donne un rapport $\frac{1}{2}$ pour les massifs correspondants respectivement à ces deux types de protons. Ici encore, l'addition 1,4 est certaine.

Dans le cas du 1,3-cyclohexadiène ou du 1,3-cyclooctadiène, il reste toujours des protons éthyléniques, que l'addition s'effectue en 1,4 ou en 1,2. Toutefois, les dérivés (I) et (II) présentent un spectre simple dans la région éthylénique : pic unique pour (II), un élargi par le couplage faible avec les H en α de la double liaison et doublet mal résolu avec une constante de couplage apparente de 2.5 Hz dans le cas de (I). Le dérivé d'addition 1,2 ayant deux H éthyléniques différents (du fait de leurs positions relatives par rapport aux atomes de silicium) donnerait dans cette région un massif beaucoup plus large dans lequel interviendrait une constante de couplage *cis*-éthylénique de l'ordre de 7 à 10 Hz. De plus, vers 0.7 ppm, un dérivé 1,2 présenterait un signal correspondant à l'atome d'hydrogène en α du silicium et en β de la double liaison, ce qui n'est le cas ni pour (I), ni pour (II), au moins en quantité appréciable.

D'une manière moins absolue que pour les dérivés du butadiène ou du diméthylbutadiène, on peut cependant conclure que (I) et (II) sont des dérivés d'addition 1,4.

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, on peut étendre aux doubles liaisons conjuguées le mécanisme envisagé pour les cétones⁴ ou les cétones éthyléniques⁵. Il est voisin de celui proposé par Weyenberg et coll.³ lors de leurs travaux précédemment cités s'inspirant de travaux de Campbell et Campbell⁶ relatifs à l'hydrogénation des diènes conjugués en présence de métaux alcalins.

En conclusion, le système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT permet la synthèse directe et rapide de dérivés disiliciés possédant une double liaison en position allylique par rapport aux atomes de silicium; les dichlorosilanes conduisent, avec des rendements intéressants, aux 1-sila-3-cyclopentènes correspondants.

Cette méthode paraît susceptible d'applications nombreuses en chimie organosilicique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. DUNOGUES, R. CALAS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
- 2 R. CALAS ET J. DUNOGUES, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 270 (1970) 855.
- 3 D. R. WEYENBERG, L. H. TOPORGER ET A. E. BEY, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
- 4 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 412.
- 5 R. CALAS ET J. DUNOGUES, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 270 (1970) 855.
- 6 K. N. CAMPBELL ET B. K. CAMPBELL, *Chem. Rev.*, 31 (1942) 77.