

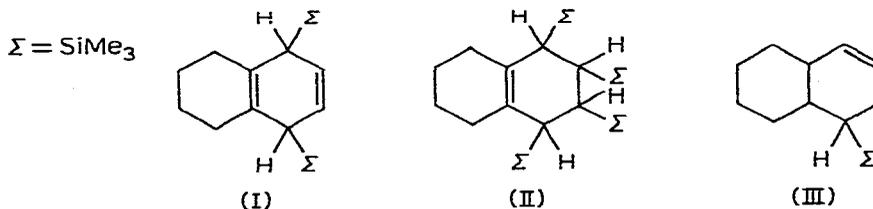
SILYLATION DE LA TETRALINE ET OBTENTION D'UNE OCTALINE MONOSILICIEE

RAYMOND CALAS, JACQUES DUNOGUES, JEAN-PAUL PILLOT et NICOLE ARDOIN
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 26 décembre 1973)

Summary

In the presence of lithium and in tetrahydrofuran as solvent, trimethylchlorosilane reacts with tetralin to give two new compounds, (I) and (II). The latter when refluxed with acetic acid leads to a new monosilylated olefin (III). The study of the desilylation mechanism leads to envisage an isomerization of allyl- into vinyl-silane.



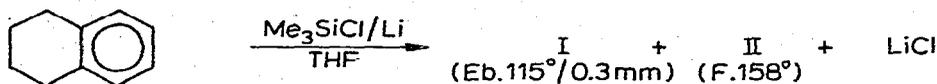
Résumé

En présence de lithium et au sein du tétrahydrofurane (THF), le triméthylchlorosilane réagit avec la tétraline pour donner les composés nouveaux (I) et (II). Ce dernier, traité au reflux d'un excès d'acide acétique conduit, de façon surprenante, à l'oléfine monosiliciée nouvelle (III). La recherche du mécanisme de la désilylation amène à envisager une isomérisation d'allyl- en vinyl-silane.

Divers travaux [1, 2, 3], dont certains réalisés au Laboratoire, ont montré que le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ réagissait sur le benzène pour donner une addition en -1,4 de deux groupes triméthylsilyles au noyau aromatique, l'addition étant plus ou moins accompagnée d'aromatization ultérieure. Dans le cadre d'essais de généralisation de ces résultats, nous avons envisagé le comportement de la tétraline.

Résultats

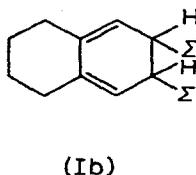
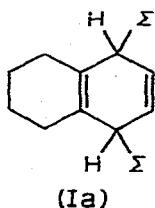
En présence de lithium et dans le THF, le triméthylchlorosilane réagit sur la tétraline selon:



(I) et (II), dont la stéréochimie n'a pas été étudiée, ont été obtenus avec des rendements respectifs d'environ 27 et 20% par rapport à la tétraline engagée, ce qui représente 35 et 26% par rapport à la tétraline ayant réagi. Ces deux composés n'ayant jamais été décrits ont été identifiés par voie physico-chimique.

(I). La microanalyse et la spectrométrie de masse confirment la formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}_2$; le spectre RMN (δ (ppm), solvant CCl_4 , réf. int. TMS) permet d'observer: deux singulets à -0.04 (9 H) et 0.00 (9 H) (protons des groupes SiMe_3); un massif complexe (10 H) entre 1.22 et 2.10 correspondant aux autres protons aliphatiques; un massif entre 5.36 et 5.48 (2 H) (protons éthyléniques).

En première analyse deux formules (Ia et Ib) peuvent être proposées pour (I) ($\Sigma = \text{SiMe}_3$).

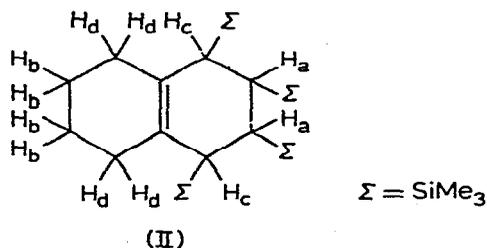


Nous avons retenu (Ia) pour les raisons suivantes: (1) le glissement chimique des protons éthyléniques de (I) est le même que celui des protons éthyléniques de $p\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_6\text{H}_6$ [3] qui peut ici constituer un modèle; (2) lorsqu'on effectue le spectre RMN de (I) dans le benzène, le massif correspondant à ces mêmes protons se décompose en un quartet compatible avec (Ia) alors que (Ib) devrait donner dans cette région un spectre plus complexe; (3) en IR et spectrométrie Raman nous observons une bande d'absorption à 1650 cm^{-1} compatible avec (Ia); (4) lorsque la réaction est effectuée avec un très gros excès de triméthylchlorosilane et de lithium le dérivé disilylé ne réagit pas; or (Ib) devrait conduire à (II) par disilylation du système conjugué.

Certains éléments pourraient paraître en faveur de (Ib): nous observons une bande d'absorption en IR et Raman à 1590 cm^{-1} ; la fréquence de cette bande paraît un peu basse pour être attribuée à (Ia): l'hexaline correspondant à (Ia) présente une bande d'absorption dans cette région [4] mais d'intensité relative plus faible que celle observée pour (I); en outre en UV, si, dans les conditions où nous opérons, il n'est pas possible d'observer une bande d'absorption caractéristique de (Ia) (vers 195 nm) [5] nous avons toutefois noté une légère absorption entre 250 et 350 nm due vraisemblablement à une impureté qui pourrait être (Ib).

Toutefois si (Ib) se forme, ce qui n'est pas démontré, il n'est présent qu'en très faible quantité.

(II). La microanalyse et la spectrométrie de masse confirment la formule brute $C_{22}H_{48}Si_4$; en RMN (δ (ppm), solvant CCl_4 , réf. int. TMS) nous observons: deux singulets à -0.065 (18 H) et $+0.08$ ppm (18 H) (groupes $SiMe_3$); un doublet (1.13 et 1.155 ppm) (2 H) (protons H_a), un massif complexe entre $+1.3$ et $+2.2$ se décomposant, en première approximation, en trois zones:



entre 1.30 et 1.50 (4 H) (protons H_b), entre 1.50 et 1.78 ppm (2 H) (protons H_c) et entre 1.78 et 2.20 ppm (4 H) (protons H_d). Nous notons enfin l'absence totale de protons éthyléniques.

L'ensemble de ces considérations confirme la structure retenue pour (II).

Le traitement de ce composé par un très gros excès d'acide acétique, au reflux, nous a conduits à une oléfine monosilylée (III) (Eb. $75^\circ/0.5$ mm; rdt. 65%), identifiée par voie physico-chimique: la microanalyse et la spectrométrie de masse confirment la formule brute $C_{13}H_{24}Si$; en IR on observe notamment $\nu(C=C)$ faible, vers 1650 cm^{-1} , en RMN (δ (ppm); solvant CCl_4 ; réf. int. TMS) nous observons: un singulet à $+0.05$ ppm (9 H) ($SiMe_3$); un massif aplati entre 0.50 et 2.42 ppm (13 H) (protons des deux cycles à l'exception des éthyléniques, la partie la plus déblindée du massif correspondrait à un hydrogène allylique tertiaire placé en 9); un massif entre 5.08 et 5.75 ppm (2 H) (protons éthyléniques).

L'ensemble de ces considérations et le fait que (III) ne subit pas de désilylation au reflux de l'acide acétique, nous a conduits à proposer pour (III) la structure de la Fig. 1.

(III) était totalement inattendu compte-tenu de ce que l'on sait des réactions de scission des allylsilanes par l'acide acétique [6, 14].

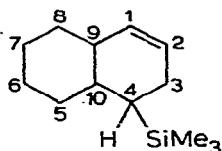
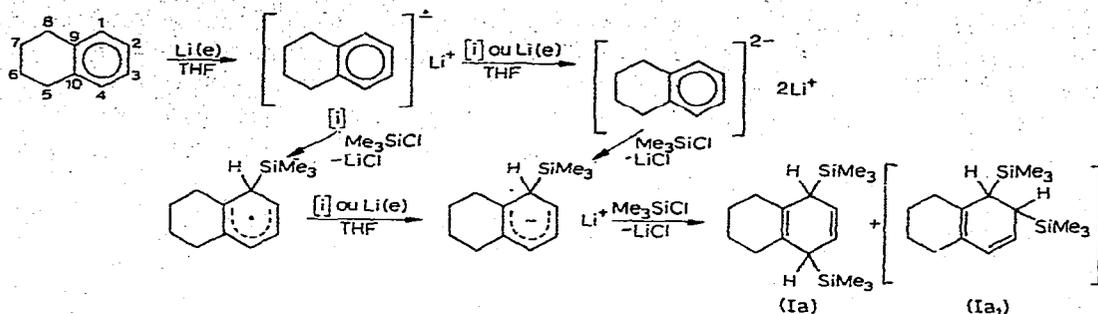


Fig. 1. Structure proposée pour le composé (III).

Discussion

Nous avons retenu un mécanisme de silylation (Schéma 1) analogue à celui proposé par Weyenberg, Toporcer et coll. [1, 7, 8, 9] dans d'autres cas.

SCHEMA 1

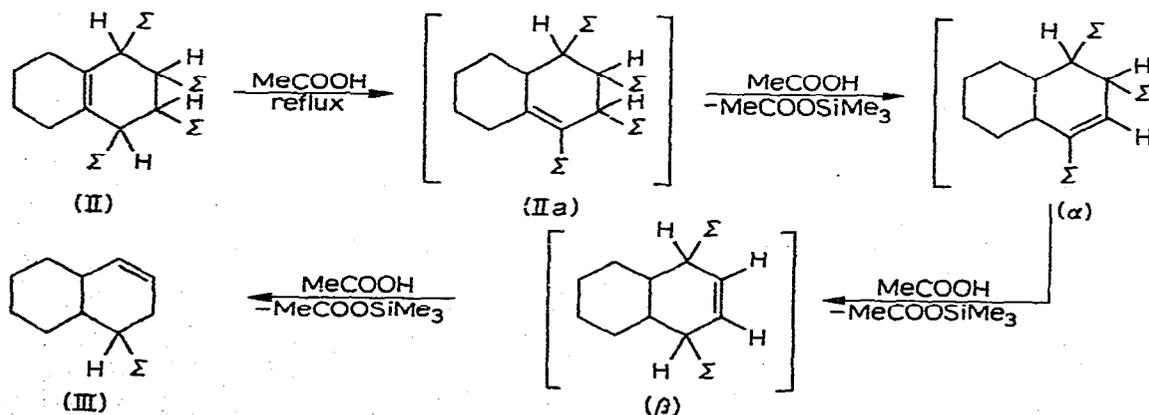


(Ia_1) , diène conjugué, serait beaucoup plus réactif que la tétraline de départ: il a déjà été montré [1, 2, 3, 7, 9, 10] que les doubles liaisons conjuguées étaient beaucoup plus réactives que le noyau aromatique lorsque ce dernier n'est pas complémentirement conjugué. (Ia) subirait une nouvelle disilylation conduisant, du fait de l'encombrement stérique en 9 et 10, à (II) , selon le même mécanisme. Par contre (Ia) non conjugué ne subirait pas de silylation ultérieure.

Un deuxième mécanisme peut être proposé supposant une silylation par Me_3Si^{\cdot} dont l'origine et la réactivité ont déjà été discutées [3, 10, 12]. Une silylation radicalaire qui est à rapprocher des résultats observés par Fearon et Young [13] (obtention de Ph_6Si_2 et de naphthalène par action de Ph_3SiCl sur le naphthalène-sodium) interpréterait aussi nos résultats. Dans l'état actuel, sans rejeter cette deuxième hypothèse, nous avons préféré le premier mécanisme car le transfert d'électron de l'ion-radical de la tétraline au chlorosilane doit être beaucoup plus difficile avec Me_3SiCl qu'avec Ph_3SiCl .

En ce qui concerne la désilylation de (II) on pouvait s'attendre soit à l'obtention d'une octaline disiliciée* si la scission des liaisons $Si-C$ en position allylique s'effectue sans transposition, soit plus vraisemblablement à une octaline non siliciée* si la scission s'effectue avec transposition puisque chaque transposition amène à nouveau un atome de silicium en position allylique. Or, on obtient l'octaline monosiliciée (III) qui n'est plus réactive.

SCHEMA 2



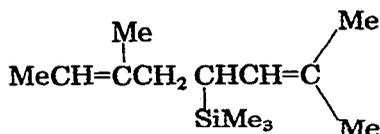
* On ne tient pas compte de la stéréoisométrie.

Parmi les mécanismes envisagés pour expliquer ce résultat, le plus logique paraît être celui qui suppose une isomérisation initiale de (II) en (IIa), la diminution de stabilité due à la migration de la double liaison devant être largement compensée par la formation d'une liaison Si-C_{vinyle} plus stable que Si-C_{allylique}. (Un tel type d'isomérisation a été très récemment décrit, dans d'autres conditions [14]. A partir de (IIa) la désilylation s'effectuerait selon le mécanisme déjà proposé [15] et conduirait à (III).

Le processus de la désilylation serait donc comme montré dans le Schéma 2.

Le passage de (α) à (β) pourrait s'effectuer puisque l'atome de carbone sp^2 , en position 3, de (α) est suffisamment substitué pour que la charge positive apparaisse, au moins partiellement en cette position, entraînant la désilylation.

Nous avons confirmé cette isomérisation d'allyl- en vinylsilane dans un autre cas. En effet lors d'études précédentes, nous avons montré que le dérivé obtenu par disilylation de l'allo-cimène par Me₃SiCl/Mg/HMPT conduisait, par traitement pendant douze heures au reflux de l'acide acétique, à un composé monosilylé de formule (IV) la deuxième désilylation paraissant plus difficile.



(IV)

Un traitement prolongé de (IV) au reflux d'un excès d'acide acétique provoque une réaction complexe due à une désilylation progressive et à des isomérisations auxquelles peuvent participer les deux doubles liaisons. Quoiqu'il en soit, nous observons en RMN, outre l'apparition de groupes méthyles à champ fort ($\delta \sim 1$ ppm), un déblindage des protons des groupes SiMe₃ qui s'expliquerait par la formation de liaisons $\geq \text{Si}=\text{C}$.

Partie expérimentale

Préparation de (I) et (II). Divers essais ont été effectués soit sans chauffer (pendant 10 jours), soit en maintenant une température de 40–45° (durant 4 ou 5 jours); les rendements paraissent meilleurs dans le premier cas mais si la réaction s'amorce dès le début de la coulée de Me₃SiCl, la proportion de (I) et (II) formés augmente peu durant les derniers jours. En diminuant la quantité de lithium et de chlorosilane, on augmente un peu le rapport (I)/(II) mais le rendement global diminue.

Essai type. A un mélange de 132 g (1 mole) de tétraline, 35 g (5 at.-g.) de Li (granulé dans la tétraline) et 350 ml de THF on ajoute avec agitation 500 g (4.6 moles) de Me₃SiCl (durée de la coulée 12 h). La réaction est généralement exothermique au départ. (Si, au bout de 24 h la réaction n'est pas amorcée on rajoute, en plusieurs fois, un peu de Li ou de Me₃SiCl et de THF pour provoquer l'amorçage)*.

* Tout récemment nous avons montré qu'en opérant vers 10°, la disparition du lithium était beaucoup plus rapide; les essais effectués alors que cette Note était en cours d'impression, ont permis d'améliorer les rendements obtenus étant supérieurs.

Au bout de 10 jours le milieu réactionnel est filtré et les produits légers (THF, Me_3SiCl) sont éliminés sous vide. On hydrolyse ensuite en milieu légèrement chlorhydrique. Après extraction à l'éther, lavage et séchage de la phase étherée, nous recueillons, après dévolatilisation sous vide, environ 250 g de produit brut. La distillation permet de récupérer environ 30 g (23%) de tétraline n'ayant pas réagi puis 75 g (rdt. 27%) de (I) (Eb. $115^\circ/0.3$ mm). Dans le résidu nous récupérons 87 g (rdt. 20.5% de (II) ($E_{\text{méthanol}} 158^\circ$).

Préparation de (III). 21.5 g de (II), en solution dans 100 ml d'acide acétique sont chauffés au reflux du milieu réactionnel durant 48 h (un chauffage plus prolongé n'apporte pas de modification sensible). Après distillation de MeCOOSiMe_3 formé et de la majeure partie de MeCOOH , le milieu, mis en solution étherée est neutralisé, puis lavé, plusieurs fois à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 nous recueillons (Eb. $75^\circ/0.5$ mm) 6.8 g (rdt. 65%) de (III).

Traitement de (IV). (IV) a été traité comme (III), la RMN ayant été effectuée après distillation. Les observations sont données dans la partie résultats.

Conclusion

Ces résultats concernent particulièrement le domaine organosilicique. La formation du dérivé tétrasilicié a permis une meilleure compréhension du mécanisme de silylation des hydrocarbures non saturés. L'obtention inattendue de l'octaline monosiliciée (III) est importante puisqu'elle laisse supposer une isomérisation d'allyl- en vinylsilane.

Nous pensons avoir mis en évidence un tel réarrangement dans le cas du dérivé monosilicié de l'allo-ocimène (IV).

Bibliographie

- 1 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2843.
- 2 J. Dunogués, R. Calas et N. Ardoin, J. Organometal. Chem., 43 (1972) 127.
- 3 J. Dunogués, Thèse, Bordeaux 1973.
- 4 W. Hückel, E. Vevera et U. Wörffel, Chem. Ber., 90 (1957) 901.
- 5 A. Iscott, International series of monographs on organic chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1964, vol. 7, pp. 20 et 49.
- 6 E. Fraïnnet et R. Calas, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 240 (1955) 203.
- 7 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, J. Org. Chem., 33 (1968) 1975.
- 8 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et A.E. Bey, J. Org. Chem., 30 (1965) 4096.
- 9 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, J. Org. Chem., 30 (1965) 943.
- 10 J. Dunogués, R. Calas, J. Dédier et F. Piscioti, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 51.
- 11 H. Sakurai et A. Okada, J. Organometal. Chem., 36 (1972) C13.
- 12 N. Duffaut, J. Dunogués et R. Calas, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 268 (1968) 967.
- 13 F.W.G. Fearon et J.C. Young, J. Chem. Soc. (B), (1971) 272.
- 14 J. Slutsky et H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 8682.
- 15 J. Dunogués, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas et F. Piscioti, J. Organometal. Chem., 63 (1973) 119.