

SILYLATION DIRECTE D'OLEFINES NON CONJUGUEES AU MOYEN DE CHLOROSILANES

JACQUES DUNOGUES, JEAN-PAUL PILLOT, NORBERT DUFFAUT, NICOLE ARDOIN
et RAYMOND CALAS

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 21 janvier 1974)

Summary

The $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{hexamethylphosphorotriamide}$ (HMPT) system permits the silylation of non-conjugated olefins, for the first time in good yields. At $170\text{--}200^\circ$ in an autoclave, the corresponding saturated monosilylated compound is formed in 40–50 % yield, whereas by refluxing the reaction medium and in the presence of catalysts (FeCl_3 or TiCl_4), the substitution generally accompanied by rearrangement of an allylic hydrogen, is the main reaction which occurs in low yields.

Résumé

Le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{hexaméthylphosphorotriamide}$ (HMPT) a permis de réaliser, pour la première fois dans des conditions satisfaisantes, la silylation d'oléfines non conjuguées. En autoclave à $170\text{--}200^\circ$ on obtient l'hydrocarbure monosilicié saturé avec un rendement de 40 à 50 % alors qu'au reflux de milieu réactionnel, en présence de catalyseurs (FeCl_3 ou TiCl_4) on observe principalement, mais en faible proportion, une substitution, généralement avec transposition, d'hydrogène allylique.

1. Introduction

La silylation directe d'hydrocarbures éthyléniques non conjugués au moyen de chlorosilanes (ne possédant pas de liaison Si–H) avait jusqu'ici été très peu étudiée et n'avait pas donné de bons résultats [1,2]. Ainsi, par exemple, Nefedov, Manakov et Petrov n'avaient, par action de $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Li}/\text{THF}$ sur l'éthylène, obtenu globalement que 2 à 5 % de diméthyl-1,1 silacyclopentane et de tétraméthyl-1,1,4,4 disila-1,4 cyclohexane.

Dans ce contexte et compte-tenu des résultats que nous avons obtenus

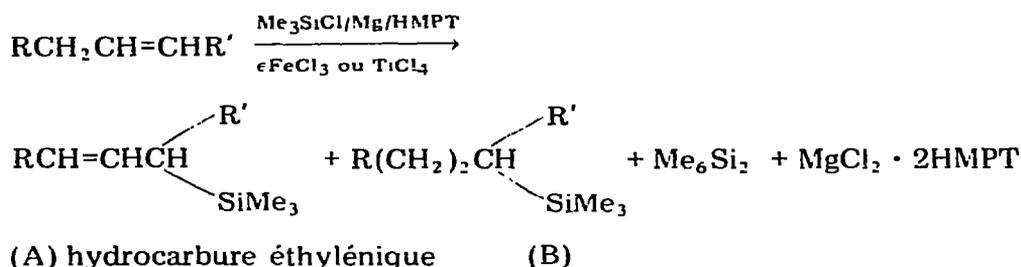
lors de la silylation d'hydrocarbures conjugués [3], d'allyl- [4] et de vinylsilanes [5] par $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ il nous a paru intéressant d'envisager le comportement de quelques oléfines non conjuguées vis-à-vis de ce réactif.

2. Résultats

Deux types d'essais ont été réalisés: (a) au reflux du milieu réactionnel en présence de quantités catalytiques de FeCl_3 ou TiCl_4 et (b) en autoclave à $170\text{-}200^\circ$.

2.1. Essais au reflux du milieu réactionnel

La silylation s'effectue selon le schéma :



$\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHR}' =$ hexène-1, heptène-1, octène-1, décène-1, cyclohexène

La réaction, extrêmement lente, est facilitée par l'utilisation de sels métalliques tels que FeCl_3 ou TiCl_4 , mais le rendement en mélange A et B constitué d'environ 70 % d'hydrocarbure éthylénique, n'excède pas 20 %, par rapport à l'oléfine engagée, dans nos conditions opératoires.

La récupération d'une quantité importante d'oléfine de départ n'ayant pas réagi et la formation prépondérante d'hexaméthyldisilane due à l'emploi du catalyseur [6] indiquent que le rendement par rapport au cyclohexène engagé doit être amélioré en augmentant les proportions de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$; l'agent de silylation étant le produit noble de ces réactions nous avons, par la suite, préféré opérer en autoclave en l'absence de catalyseur.

Parmi les composés obtenus, l'identification des produits de type A était délicate. L'étude RMN laissait le choix entre deux structures:

$\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$ (A₁) et $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ (A₂). Nous avons établi que les composés de type A sont la structure A₂ (allylsilane) puisque, comme le triméthylallylsilane et divers autres allylsilanes synthétisés au Laboratoire [3, 7], ils subissent une scission complète de la liaison Si—C allylique par chauffage durant 24 h à 120° en présence d'un excès d'acide acétique [3a, 7, 8], alors que la liaison Si—C vinylique n'est que très partiellement altérée par un traitement analogue *, **. Les deux formes *cis* et *trans* ont été mises en évidence par CPV.

* Ces composés ont été synthétisés par addition classique de Me_2SiHCl à l'octyne-1 en présence de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puis traitement par MeMgBr : on obtient le mélange des deux produits.

** Ce critère n'est pas généralisable à tous les cas, notamment en série cyclohexénique (où les liaisons Si—C vinylique et Si—C allylique sont scindées dans ces conditions) ou lorsque l'allylsilane est tri- ou tétrasubstitué [3b].

Notons enfin la formation d'autres dérivés siliciés éthyléniques non identifiés.

2.2. Essais en autoclave

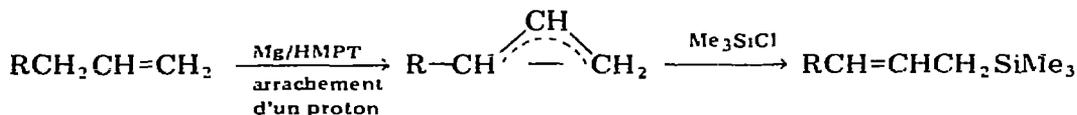
A 170° durant 24 h, les rendements en mélange des hydrocarbures mono-siliciés insaturé et saturé augmentent considérablement (rdt. global: 40-50 %) alors que si l'on opère à 200° avec un temps de chauffage prolongé, l'hydrocarbure insaturé disparaît et il se forme uniquement le dérivé saturé avec un rendement de 45-50 %, ce qui met en évidence les propriétés réductrices de Mg/HMPT.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 1.

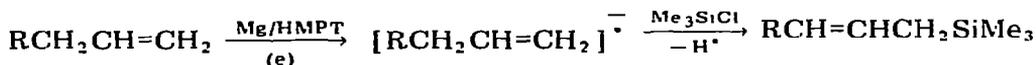
3. Discussion

Trois types d'interprétation peuvent être proposés:

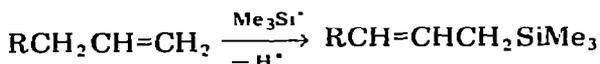
(a) Formation puis silylation d'un carbanion intermédiaire selon un processus semblable à celui proposé par Gilman et Aoki [11] et Corriu et Massé [12] pour expliquer la métallation d'allylsilanes par Ph_3SiLi et $n\text{-BuLi}$ respectivement. Cela donne, dans notre cas:



(b) Comme l'agent de métallation est le magnésium et non un métal alcalin il paraît plus vraisemblable qu'il y ait formation d'un anion-radical suivie de silylation [13] ce qui conduit à proposer le mécanisme suivant:



(c) Silylation au moyen de $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ dont l'origine a été discutée à plusieurs reprises [4, 9, 10, 13]:



Il est possible d'envisager une compétition entre ces différents mécanismes, particulièrement (b) et (c) d'autant plus qu'ils sont imbriqués: ainsi $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ peut provenir d'un transfert d'électron de $[\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2] \cdot^-$ au triméthylchlorosilane. Sans éliminer l'hypothèse (b), la formation d'importantes quantités d'hexaméthylidisilane nous a conduits à retenir, pour ces réactions, l'intervention de radicaux silyles.

En ce qui concerne la formation de l'hydrocarbure silicié saturé nous envisageons sa formation soit à partir de $\text{RCH}_2\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ formé par addition de $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ sur l'oléfine de départ (fixation de H^\cdot ou fixation d'un électron puis d'un proton, l'HMPT étant donneur de protons [14]) soit plus vraisemblablement par réduction de l'oléfine siliciée par Mg/HMPT qui a été vérifiée expérimentalement (nous avons déjà à plusieurs reprises [15, 16] mis en évidence les propriétés réductrices de Mg/HMPT surtout à température élevée).

TABLEAU 1
SILYLATION D'OLEFINES NON CONJUGUEES PAR $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}^a$

Conditions opératoires: a, essais effectués au reflux du milieu réactionnel; b, essais en autoclave à 170° (24 h); c, essais en autoclave 3 jours à 200° .

Hydrocarbures de départ	Conditions opératoires	Désignation de l'hydrocarbure saturé silylé formé	Rdt. (%) par rapport à l'hydrocarbure engagé		Désignation de l'hydrocarbure éthylénique silylé formé	Rdt. (%) par rapport à l'hydrocarbure engagé		Rdt. (%) par rapport à l'hydrocarbure avant réagi
			l'hydrocarbure engagé	l'hydrocarbure ayant réagi		l'hydrocarbure engagé	l'hydrocarbure engagé	
Cyclohexène	a		3	12		13		52
	b	I	48	72	II	3		4
	c		50	75		0		
Hexène-1	a	III	7	23	IV	14		46
	a	V	5	18	VI	9		33
Octène-1	a		5	25		12		60
	b	VII	45	60	VIII	4		5
	c		45	60		0		
Décène-1	a		4	20		8		40
	b	IX	45	60	X	3		4
	c		48	64		0		

^a Notions qu'un essai effectué avec $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$ au reflux du milieu réactionnel (catalyse FeCl_3) a permis d'isoler $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CMe}_2$, avec un rendement de 8% seulement, identifié par RMN et spectrométrie de masse.

Notons que le rôle particulier du catalyseur n'a pas été élucidé.

4. Partie expérimentale

4.1. Réactions de silylation

Au reflux du milieu réactionnel. Un mélange de 0.1 mol d'oléfine, 2.4 g (0.1 at-g.) de magnésium en poudre, 80 ml d'HMPT, 27.5 g (0.25 M) de Me_3SiCl est agité pendant quelques heures (le mélange $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ donne parfois une réaction fortement exothermique et il est alors nécessaire de refroidir. Puis l'on ajoute 5 gouttes de TiCl_4 ou 0.8 g de FeCl_3 anhydre et le milieu est chauffé à très fort reflux (engorgement du réfrigérant) durant 36 h avec agitation. Le traitement du milieu après réaction est effectué de façon classique [3, 4, 12] et les produits séparés par distillation.

En autoclave. On utilise les mêmes proportions de réactifs, mais pas de catalyseur. On opère soit pendant 24 h à 170° , soit 3 jours à 200° . Après réaction le milieu est traité de façon classique.

4.2. Identification des produits obtenus

Dérivés saturés. I, III, V, VII et IX étaient très connus (voir leurs constantes physiques dans l'ouvrage de Bažant, Chvalovsky et Rathousky [17]); nous avons recoupé la structure de I et VII à partir du dérivé halogéné saturé correspondant et de $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{Et}_2\text{O}$. En outre ces dérivés ont été identifiés par microanalyse, IR (présence de SiMe_3) RMN (présence de SiMe_3 , CH_3CH_2 pour III, V, VII et IX et de $(\text{CH}_2)_n$ et spectrométrie de masse (présence du pic moléculaire dont l'intensité relative diminue au fur et à mesure que le groupe alkyle lié à SiMe_3 s'alourdit; présence du pic parent correspondant à $M = 73$).

Dérivés insaturés. Ces composés n'ont pas été séparés à l'état pur. Ils ont été identifiés par: spectrométrie de masse (présence dans tous les cas du pic moléculaire), spectrométrie infrarouge (outre les bandes caractéristiques du groupe SiMe_3 vers 1250 , 835 et 755 cm^{-1} nous observons pour IV, VI, VIII et X $\nu(\text{C}=\text{C})$ faible vers 1620 cm^{-1}) et résonance magnétique nucléaire.

RMN. (δ (ppm) solvant CCl_4 , réf. int. tétraméthylsilane).

II présente un signal élargi dont le sommet est situé à 5.59 ppm alors que le proton éthylénique de cyclohexényl-1-triméthylsilane apparaît sous forme d'un signal dont le sommet est à 5.95 ppm.

En ce qui concerne IV, VI, VIII et X ces composés présentent deux protons éthyléniques dont le glissement chimique est nettement supérieur à 5 ppm ce qui exclut les formules du type: $\text{RCH}(\text{SiMe}_3)\text{CHCH}_2$: en effet l'allyltriméthylsilane et sec-butényltriméthylsilane présentent des protons éthyléniques terminaux entre 4.62 et 5.05 ppm.

Voie chimique. C'est elle qui a permis d'affirmer que le groupe SiMe_3 était situé en position allylique et non vinylique. Les essais ont été effectués par chauffage au reflux pendant 24 h de 0.05 mole d'hydrocarbure silicié (ou d'un mélange en contenant 0.05 mole) avec 30 ml d'acide acétique (avec $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3$ l'essai a été effectué en autoclave). La scission a été suivie par chromatographie en phase gazeuse.

5. Conclusion

Nous décrivons ici, pour la première fois dans des conditions satisfaisantes une méthode de silylation d'oléfines non conjuguées. Bien que cette méthode soit d'un intérêt surtout théorique, puisque seul l'hydrocarbure saturé a pu être obtenu avec un rendement satisfaisant, elle met une fois de plus en évidence l'efficacité du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ comme agent de silylation.

Remerciements

Nous remercions MM. Guy Bourgeois (Ingénieur de Recherches, Institut du Pin, 33400 Talence) et Michel Pétraud (même adresse) ainsi que Mme Christiane Vitry (même adresse) qui ont réalisé l'étude de nos produits en spectrométrie de masse et RMN.

Bibliographie

- 1 O.M. Nefedov, M.N. Manakov et A.D. Petrov, *Piaste Kaytschuk*, **10** (1963) 721; cf. *Chem. Abstr.*, **60** (1964) 13266.
- 2 O.M. Nefedov et M.N. Manakov, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **3** (1964) 226.
- 3 (a) J. Dunogues, R. Calas, J. Dédier et F. Pisciotti, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 51; (b) J. Dunogues, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas et F. Pisciotti, *ibid.*, **63** (1973) 119.
- 4 J. Dunogues, R. Calas, N. Ardoin et C. Buran, *J. Organometal. Chem.*, **32** (1971) C31.
- 5 J. Dunogues, J.-P. Pillot, N. Duffaut et R. Calas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **278** (1974) 467.
- 6 N. Duffaut, R. Calas, P. Bourgeois et J. Dunogues, *Ve Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Moscou, 1971, *Abstr. vol. II*, p. 337.
- 7 R. Calas et E. Frainnet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **240** (1955) 203.
- 8 R. Calas et J. Dunogues, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) C21.
- 9 R. Calas, J. Dunogues, J.-P. Pillot et N. Ardoin, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) 211.
- 10 Groupe de Recherche de R. Calas, à paraître.
- 11 H. Gilman et D. Aoki, *J. Organometal. Chem.*, **2** (1964) 44.
- 12 R. Cornu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, **57** (1973) C5.
- 13 J. Dunogues, E. Jousseau et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 377.
- 14 H. Normant, T. Cuvigny et G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1605.
- 15 C. Buran, Thèse d'Etat Bordeaux, 1972, p. 36.
- 16 J. Dunogues, E. Jousseau, J.-P. Pillot et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, **52** (1973) C11.
- 17 V. Bažant, V. Chvalovsky et J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York and London, 1965, vol. 2, part. I.