

NOUVEAUX DÉRIVÉS DU SILACYCLOPENTADIÈNE

J. C. BRUNET et C. LEMAHIEU

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Pharmacie, rue du Professeur Laguesse, 59 Lille (France)

(Reçu le 15 juillet 1972)

SUMMARY

The dimerization of bis(4-methylphenyl)acetylene and of 1-(4'-methylphenyl)-2-phenylacetylene yields in each case an active dilithium compound which reacts with dichlorodiphenylsilane and leads to the corresponding silacyclopentadiene.

UV and IR spectra of these derivatives are presented. It has been demonstrated by NMR spectroscopy that the compound bearing two phenyl and two 4-methylphenyl substituents on the silacyclopentadiene ring contains several isomers, which result from the position of the aryl substituents. Three isomers are present according to NMR spectra and the proportion of each is determined.

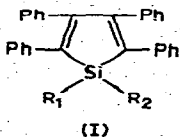
RÉSUMÉ

La dimérisation du bis(méthyl-4 phényl) acétylène et du (méthyl-4' phényl)-1 phényl-2 acétylène par le lithium, suivie de l'action du dichlorodiphénylsilane conduit aux deux dérivés du silacyclopentadiène correspondants.

Les spectres UV et IR des produits synthétisés sont décrits. Le composé présentant deux substituants phényles et deux méthyl-4 phényles sur le noyau hétérocyclique a été soumis à l'analyse par spectrographie RMN afin d'élucider sa structure. En accord avec la RMN, trois isomères de ce produit sont présents et la proportion de chacun est déterminée.

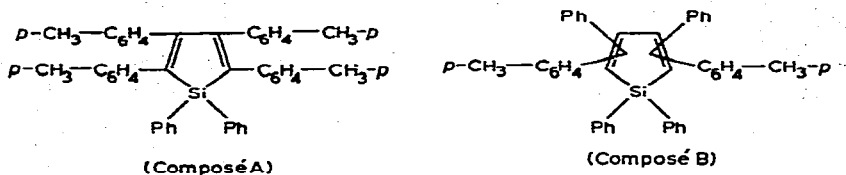
INTRODUCTION

Les silacyclopentadiènes tétrasubstitués sur le noyau hétérocyclique actuellement connus sont tous des tétraphényl-2,3,4,5 silacyclopentadiènes. Ces dérivés (type I), décrits préalablement par Bray et Hübel¹, Gilman², Rühlmann³, et nous-mêmes⁴ sont différents par les substituants R₁ et R₂ sur l'atome de silicium.



R₁ = R₂ = alkyle ou aryle
R₁ = aryle, R₂ = alkyle
R₁ = H, R₂ = aryle ou alkyle

De récents travaux nous ont permis d'obtenir deux nouveaux silacyclopentadiènes, tétrasubstitués sur le noyau par des radicaux méthyl-4 phényles (composé A) ou phényles et méthyl-4 phényles (composé B) et possédant deux groupements phényles sur le silicium.



L'étude spectroscopique par résonance magnétique nucléaire a permis, dans le cas du composé B, de déceler la présence de trois isomères.

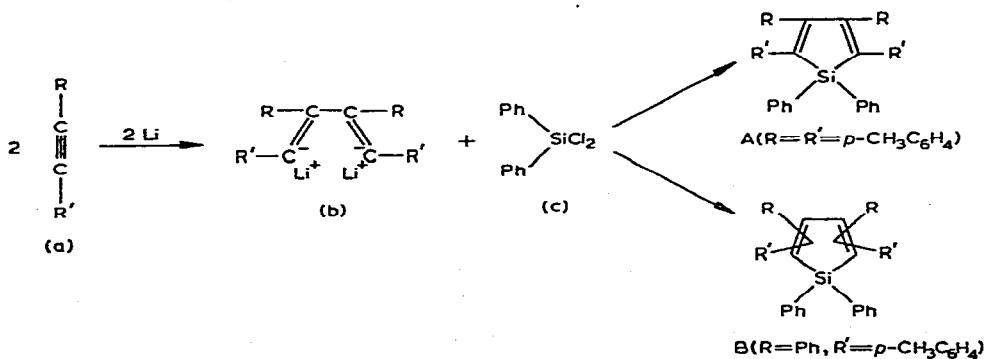
RÉSULTATS ET DISCUSSION

(1) Préparation des dérivés silacyclopentadiéniques

La synthèse des tétraphénylsilacyclopentadiènes⁴ (type I) repose sur la condensation d'un dérivé dilithien intermédiaire, obtenu par dimérisation du diphenyl acétylène par le lithium, avec les dialkyl ou diaryl-dichlorosilanes ($R_1R_2SiCl_2$).

L'obtention du diphenyl-1,1 tétra(méthyl-4 phényl)-2,3,4,5 silacyclopentadiène (A) et celle du diphenyl-1,1 diphenyl-*x,x'* bis(méthyl-4 phényl)-*x,x'* silacyclopentadiène (B) se réalisent suivant une méthode semblable. Dans un premier temps, le composé acétylénique (a) est dimérisé par le lithium en dilithio-1,4 tétrasubstitué-1,2,3,4 butadiène-1,3 (b). Celui-ci réagit avec le dichlorodiphénylsilane (c) pour former le produit de cyclisation (A ou B) (schéma 1).

SCHÉMA 1

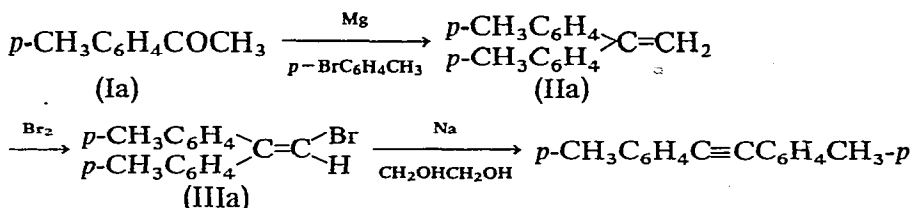


La particularité et la difficulté de la préparation de nos dérivés du silacyclopentadiène A et B résident dans la formation et la purification des dérivés acétyléniques: le bis(méthyl-4 phényl) acétylène (a, $R=R'=p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) et le (méthyl-4' phényl)-1 phényl-2 acétylène (a, $R=\text{Ph}, R'=p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). Coleman et Maxwell^{5,6} ont effectué la synthèse du bis(méthyl-4 phényl) acétylène à partir du chloro-1 bis(méthyl-4' phényl)-2 éthylène et de l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide.

La préparation du (méthyl-4' phényl)-1, phényl-2 acétylène, par chauffage du dérivé dibromé du (méthyl-4' phényl)-1, phényl-2 éthylène dans la potasse alcoolique, est décrite par Drefahl et Plötner⁷. Pour notre part, nous avons opéré différemment et adapté la technique de Tadros *et al*⁸.

Le traitement de la méthyl-4 acétophénone (Ia) par le réactif de Grignard (magnésium et bromo-4 toluène) suivi d'une hydrolyse conduit au bis(méthyl-4' phényl)-1,1 éthylène (IIa). Après formation d'un dérivé bromé (IIIa), l'action du sodium dans l'éthylène glycol permet l'obtention du bis(méthyl-4 phényl) acétylène (Schéma 2), par élimination de bromure de sodium et réarrangement moléculaire⁹.

SCHÉMA 2



D'une manière identique, le (méthyl-4' phényl)-1 phényl-2 acétylène est préparé à partir de l'acétophénone.

La purification de ces acétyléniques disubstitués a été nettement améliorée par recristallisation de l'alcool isopropylique et sublimation sous vide poussé.

TABLEAU 1

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS SILACYCLOPENTADIÉNIQUES

Dérivés acétyléniques ^a	Agent de cyclisation	Produits obtenus	Rdt. (%)	F(°C)
R C C R'	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} $	A	30	220-221
	$ \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} $	B	65	192-193

^a R=R'=p-CH₃C₆H₄; R=Ph, R'=p-CH₃C₆H₄.

TABLEAU 2

ANALYSE DES COMPOSÉS OBTENUS

Dérivés du silacyclopentadiène	Formule brute	Analyse: trouvé (calc.) (%)		
		C	H	Si
A	C ₄₄ H ₃₈ Si	88.73 (88.83)	6.37 (6.43)	4.57 (4.72)
B	C ₄₂ H ₃₄ Si	89.08 (88.99)	6.09 (6.04)	4.75 (4.95)

Les résultats se rapportant à la synthèse de nos dérivés du silacyclopentadiène sont résumés dans les tableaux 1 et 2.

(2) Etude spectroscopique des dérivés A et B

Nous avons effectué les spectres UV en solution dans le cyclohexane. Deux zones d'absorption maximales sont remarquées (Tableau 3) et des similitudes sont observées avec les spectres d'autres dérivés du silacyclopentadiène de type I^{4,10}.

TABLEAU 3

SPECTROGRAPHIE DANS L'ULTRAVIOLET

Composé	Pic principal (nm)	épaulement (nm)	Pic secondaire (nm)
A	206 $\epsilon=9200$	255 $\epsilon=28500$	372 $\epsilon=9000$
B	208 $\epsilon=97500$	255 $\epsilon=30500$	367 $\epsilon=8600$

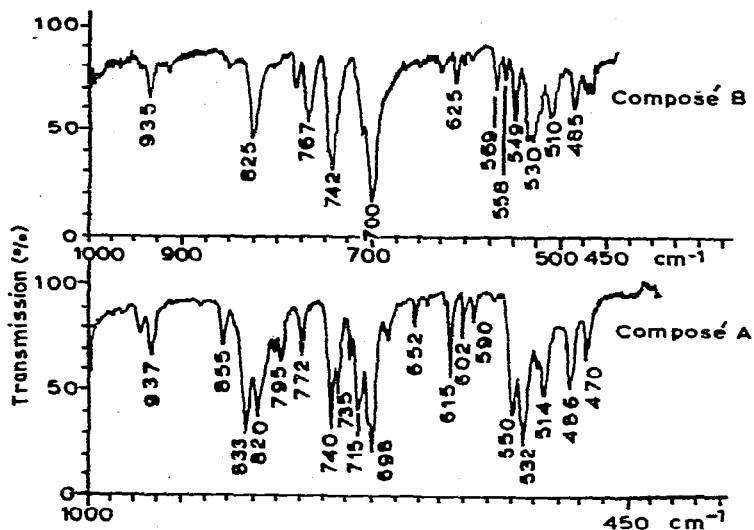
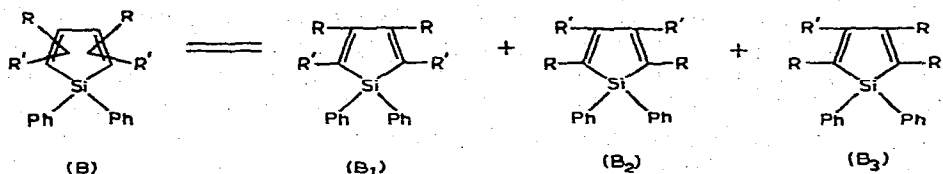


Fig. 1. Spectres IR.

Les spectres infrarouges des composés précédemment décrits ont été examinés en dispersion dans KBr à la concentration de 1%. Nous reproduisons (Fig. 1) les courbes d'absorption de la région 450–1000 cm^{-1} avec expansion d'échelle et les fréquences des bandes observées.

Le composé B se présente sous forme d'un mélange d'isomères possibles (B_1 , B_2 , B_3) différents par la position des radicaux $R = \text{Ph}$ et $R' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Nous n'avons pu séparer aucun des isomères sur chromatographie en couches minces (Al_2O_3).

Une étude des spectres RMN a été entreprise sur ce dérivé B du silacyclopentadiène afin de déterminer la position relative de R et R' sur le noyau hétérocyclique.



Les mêmes spectres ont été réalisés pour le composé A. Le spectre du dérivé A laisse apparaître une possibilité de différenciation: en effet si les protons benzéniques des méthyl-4 phényles résonnent à peu près tous à 6.8 ppm, on trouve une distinction au niveau des méthyles qui donne 2 raies distinctes, d'égale intensité, à 2.15 et 2.20 ppm suivant la position du méthyl-4 phényle en α ou β du silicium sur le noyau.

C'est donc à l'observation de cette raie que nous avons porté notre attention pour tenter d'élucider la structure du dérivé B. En 60 MHz nous avons obtenu une raie à 2.20 ppm mais présentant un épaulement du côté du TMS. Un spectre à 100 MHz à 60° a alors permis de la décomposer en 3 raies distinctes, à 211, 212.6 et 213.8 Hz du TMS (Fig. 2). L'intégration, obtenue par décomposition approximative du massif, découpage et pesée a donné les intensités dans le rapport très voisin de 1/1/2.

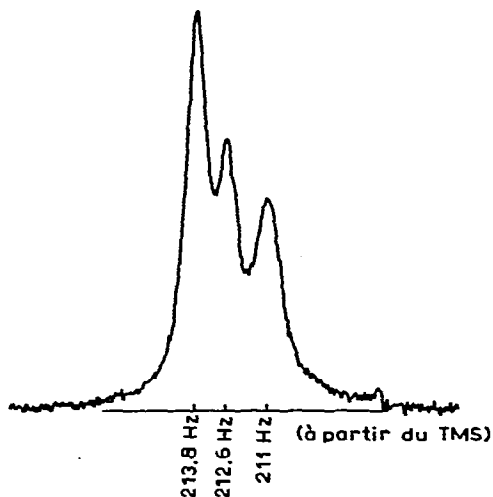


Fig. 2. Spectre RMN 100 MHz du dérivé B. Raies des méthyles.

Dans ces conditions, l'hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable est que la réaction de formation du composé B se produit indifféremment, aboutissant à un mélange des 3 isomères B₁, B₂ et B₃ avec les concentrations respectives 1, 1, 2. La raie d'intensité 2 serait due aux méthyl-4 phényles de l'isomère B₁ et aux méthyl-4 phényles en α du silicium du dérivé B₃ qui ont un environnement tout à fait analogue et les 2 autres raies d'intensité moitié aux autres méthyl-4 phényles de B₃ et à ceux du composé B₂.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les températures de fusion prises en tube capillaire ne sont pas corrigées.

Les analyses pondérales ont été effectuées par le service central de Microanalyse du CNRS. Les spectres UV ont été déterminés avec un spectrophotomètre Beckman D.B.; les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Beckman IR-20 A. Les spectres de RMN ont été tracés avec un Jeol C 60 HL et un Jeol NMPS-100, les produits étant en solution dans le deutéro-chloroforme. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm à partir du tétraméthyl silane utilisé comme référence interne.

(1) Préparation du bis(méthyl-4 phényl) acétylène

0.5 mole de Ia est ajoutée à 1 at.-g de magnésium et 1 mole de bromo-4 toluène en solution étherée. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux puis hydrolysé. On traite l'huile obtenue directement par le brome (75 g dans CS₂). Le dérivé bromé (40 g) isolé par distillation, est chauffé pendant 30 h avec 8 g de sodium dans 240 ml d'éthylène glycol. Après refroidissement, extraction par de l'éther et élimination de la phase étherée, le bis(méthyl-4 phényl) acétylène est obtenu sous forme de cristaux. F = 136° (alcool isopropylique)^{5,7}, sublimation 115° (0.2 mm Hg).

À partir de l'acétophénone, méthode identique pour (a) R = Ph, R' = *p*-CH₃-C₆H₄. F = 80° (alcool isopropylique). La littérature^{7,11} indique F = 78–79°, sublimation 85° (0.2 mmHg).

(2) Préparation des composés A et B

Dans chaque cas, nous avons opéré avec 0.05 mole de (a) et 0.35 g (0.05 mole) de lithium finement divisé dans 60 ml d'éther, sous agitation et sous atmosphère d'azote. Le milieu réactionnel est refroidi à 0°. Après 3 h environ d'agitation, on ajoute 250 ml de tétrahydrofurane anhydre, puis on introduit une solution de 19 g (0.075 mole) de dichlorodiphénysilane dans 20 ml de THF. Le mélange est ensuite repris par l'eau, traité par de l'éther. Après séchage de la phase étherée sur Na₂SO₄ et élimination de l'éther, les composés sont recristallisés. A: F = 220–221° (chlorure de méthylène, acétone, acétate d'éthyle à parties égales); B: F = 192–193° (acétate d'éthyle, acétone à parties égales).

CONCLUSION

Suivant la technique générale décrite précédemment pour la préparation des tétraphényl-2,3,4,5 silacyclopentadiènes, il nous a été possible de créer deux nouveaux dérivés du silacyclopentadiène.

Des déterminations spectrographiques (UV, IR, RMN) en plus de l'analyse élémentaire viennent confirmer les structures des 2 composés. La spectrographie RMN indique notamment la présence d'un mélange de trois isomères pour l'un d'entre eux. La proportion de l'isomère possédant les groupements phényles et méthyl-4 phényles en position dissymétrique sur le noyau semble double de celle de chacun des deux dérivés où les mêmes substituants sont en position symétrique.

REMERCIEMENTS

Nous adressons nos remerciements à Mademoiselle le Professeur Garot qui a réalisé l'étude par résonance magnétique nucléaire et à Monsieur le Professeur Fleury pour sa collaboration à la spectrographie infrarouge (Laboratoire de Physique, U.E.R. de Pharmacie, 59 – Lille).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. H. Braye, W. Hübel et I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 2 B. H. Gilman, S. G. Cottis et W. H. Atwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1956.
- 3 K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 354.
- 4 B. Resibois, C. Hode, B. Picart et J. C. Brunet, *Ann. Chim.*, 4 (1969) 203.
- 5 G. H. Coleman et R. D. Maxwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 132.
- 6 G. H. Coleman et R. D. Maxwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2310.
- 7 G. Drefahl et G. Plötner, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1274.
- 8 W. Tadros, A. B. Sakla et M. S. Ishak, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4210.
- 9 A. A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3293.
- 10 W. H. Atwell, D. R. Weyenberg et H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 885.
- 11 A. V. Dombrovskii et K. G. Tashchuk, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (1963) 165.