

Preliminary communication

Nouvelles méthodes de création de la liaison silicium-carbone à partir de chlorosilanes.

IV. Polyaddition de groupes triméthylsilyle au naphthalène et au biphényle

JACQUES DUNOGUÈS, RAYMOND CALAS, CLAUDE BIRAN et NORBERT DUFFAUT
(avec la collaboration technique de PAULETTE LAPOUYADE)

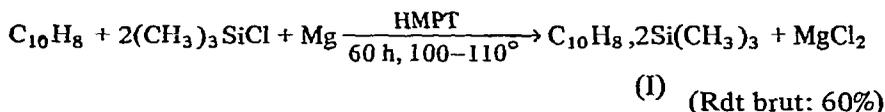
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain
associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33 Talence (France)

(Reçu le 27 avril 1970)

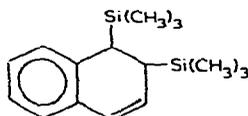
Quelques dérivés de diaddition de groupes trialkylsilyle aux hydrocarbures aromatiques ont été préparés jusqu'ici, soit par Petrov et Chernysheva (dans le cas de l'anthracène¹, du naphthalène et du biphényle²) soit par Weyenberg et Toporcer³ (dans le cas du benzène). Les premiers auteurs ont également synthétisé, dans certains cas, des dérivés de monoaddition. La silylation, dans tous les cas, a été effectuée par action d'un trialkylchlorosilane sur un hydrocarbure aromatique en présence de métaux alcalins (lithium en particulier) dans l'éther^{1,2} ou le tétrahydrofurane³ comme solvants et a été jusqu'ici limitée à l'addition de deux groupes trialkylsilyle.

Pour notre part, nous avons précédemment réalisé une double silylation de dérivés éthyléniques à double liaison activée^{4,5}. L'extension de cette méthode aux aromatiques nous a permis de préparer des dérivés de polyaddition de groupes triméthylsilyle à ces hydrocarbures.

Ainsi, dans le cas du naphthalène, avons-nous effectué la réaction suivante:

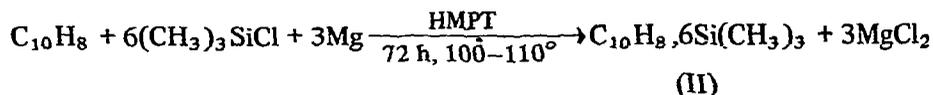


Le composé (I) Eb.: 108°/1.5 mm a été identifié par microanalyse, spectrométrie de masse, IR et RMN. L'étude RMN de ce dérivé permet de proposer la structure (IA):



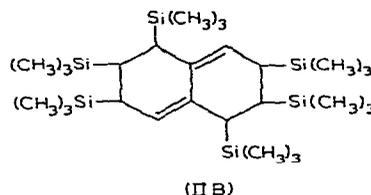
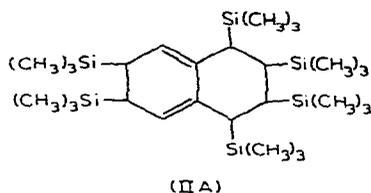
(IA)

Avec un excès de triméthylchlorosilane et de magnésium nous avons effectué la réaction:



Le composé (II), (F. 116° après recristallisation dans l'alcool) a été identifié par microanalyse, spectrométrie de masse, IR et RMN.

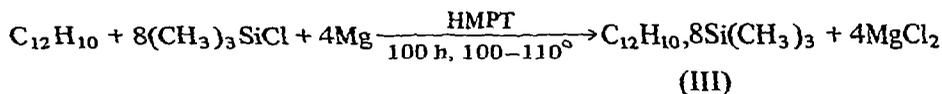
L'étude RMN de (II) permet de proposer deux formules développées:



Notons que ces deux structures ne possèdent pas deux groupes triméthylsilyle en position péri (l'obtention de tels dérivés paraît difficile du fait de l'encômbrement stérique).

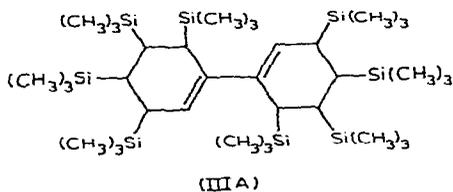
On peut admettre que la polysilylation s'effectue par addition de deux groupes triméthylsilyle aux extrémités d'un des systèmes conjugués constitués à partir de (IA) puis deuxième addition de deux groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ aux extrémités d'un des nouveaux systèmes conjugués obtenus après la première addition et troisième addition selon le même processus. Dans cette hypothèse il faut rejeter (II B) qui n'est pas accessible par ce mécanisme. La formule (II A) paraît donc la plus probable.

Dans le cas du biphenyle nous avons effectué la réaction:



Après une série de cristallisations dans l'alcool, on isole un composé (F. 208–209°) correspondant à (III), identifié par microanalyse et spectrométrie de masse.

Il semble, compte-tenu des considérations stériques que l'on puisse proposer la structure:



Elle est en accord avec les résultats physicochimiques que nous possédons. D'autre part, on peut parvenir à (IIIA) par addition de deux groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ aux extrémités de l'un des systèmes conjugués constitué par le biphenyle puis deuxième addition de deux groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ aux extrémités d'un des systèmes conjugués obtenus après la première addition, et ainsi de suite.

En conclusion, le système triméthylchlorosilane-magnésium HMPT permet d'effectuer facilement une polyaddition de groupes triméthylsilyle à divers hydrocarbures aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.D. Petrov et I.I. Chernysheva, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 84 (1952) 515.
- 2 A.D. Petrov et J.I. Chernysheva, *Ibid.*, 89 (1953) 73.
- 3 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 4 J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
- 5 R. Calas et J. Dunoguès, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 855.

J. Organometal. Chem., 23 (1970) C50-C52