

DELOCALISATION A TRAVERS UN ATOME DE SILICIUM. FORMATION D'UN ION SILICENIUM
 AU COURS DU PIEGEAGE DU METHYL-2 SILA-2 BUTADIENE-1,3.

G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles.

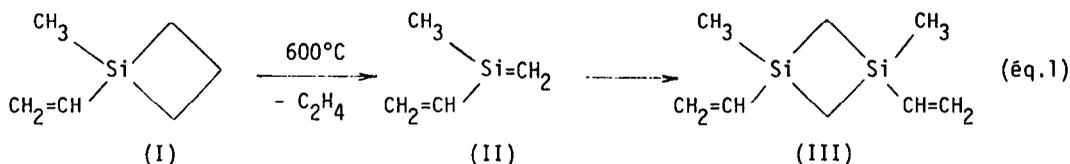
Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier,
 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex

(Received in France 13 February 1978; received in UK for publication 24 April 1978)

Parmi les dérivés organosiliciés conjugués linéaires^(1,2) décrits dans la littérature, aucun ne se prête à l'étude de la conjugaison à travers l'atome de silicium. Récemment, BARTON a mis en évidence un intermédiaire de type silabenzénique⁽³⁾ sans toutefois indiquer un phénomène de délocalisation à travers l'hétéroatome.

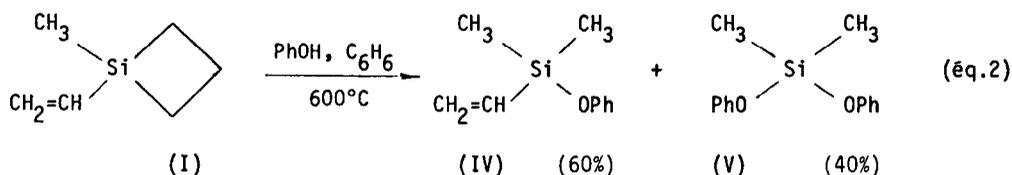
Nous avons formé un sila-2 butadiène-1,3 dont la structure semblait particulièrement adaptée à une telle étude.

Un intermédiaire (II) de ce type est accessible par pyrolyse du méthyl-1 vinyl-1 sila-1 cyclobutane (I) préparé selon NAMETKIN⁽⁴⁾:

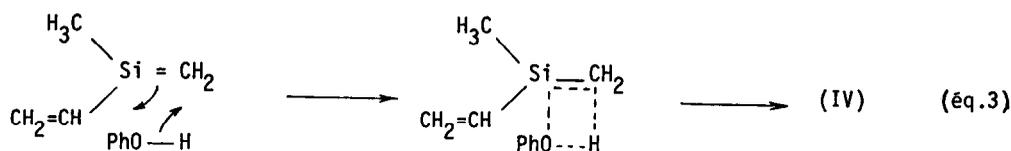


En l'absence d'agent de piégeage, l'intermédiaire (II) se dimérise pour donner le disila-1,3 cyclobutane (III)⁽⁵⁾.

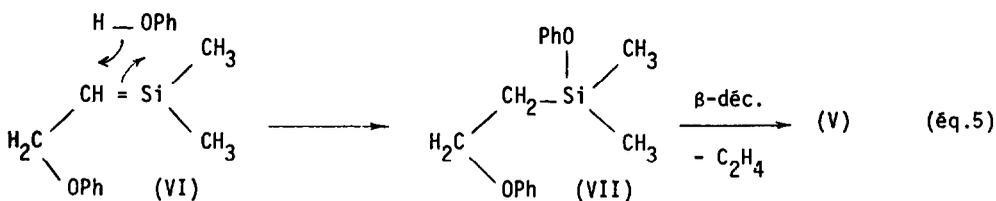
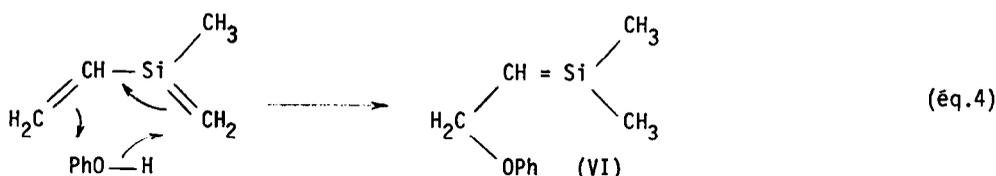
Nous avons tout d'abord pyrolysé à 600°C, sous courant d'azote, une solution benzénique de (I) avec un excès de phénol, et obtenu les produits (IV) et (V), caractérisés par comparaison avec des échantillons de référence⁽¹²⁾:



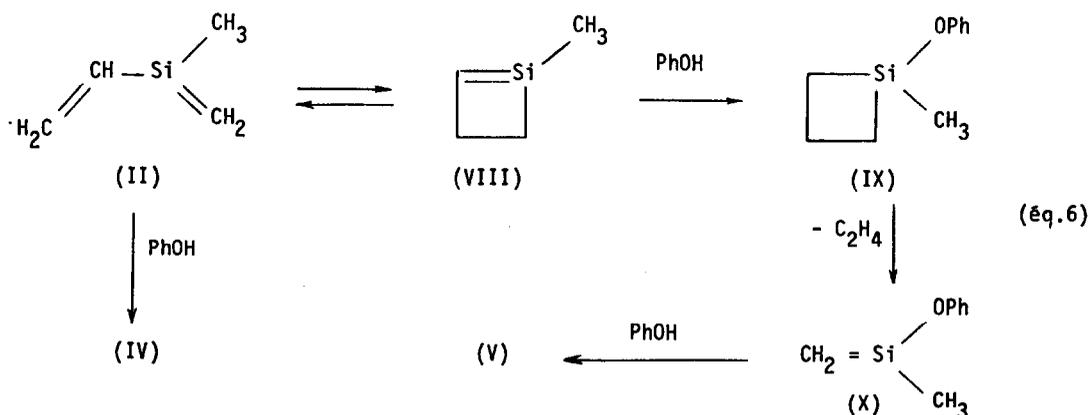
Le produit (IV) peut résulter de l'addition 1-2 du phénol sur le sila-2 butadiène (II) formé transitoirement selon un mécanisme concerté à 4 centres déjà envisagé par SOMMER⁽⁶⁾:



Pour rendre compte du dérivé (V)⁽⁷⁾, on peut proposer un mécanisme concerté à 6 centres conduisant à l'intermédiaire (VI). Celui-ci réagirait sur une nouvelle molécule de phénol selon le mécanisme concerté à 4 centres précédemment envisagé pour conduire au produit (VII); la β -décomposition thermique de ce dernier donnant le composé (V)⁽¹¹⁾:



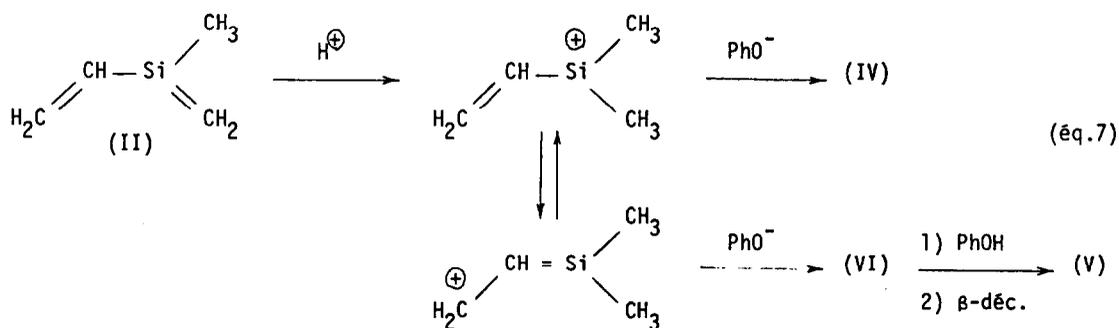
A côté de ce mécanisme concerté en deux temps, on peut également envisager l'existence d'un équilibre silabutadiène (II) \rightleftharpoons silacyclobutène (VIII) par analogie avec les travaux de SAKURAI⁽²⁾:



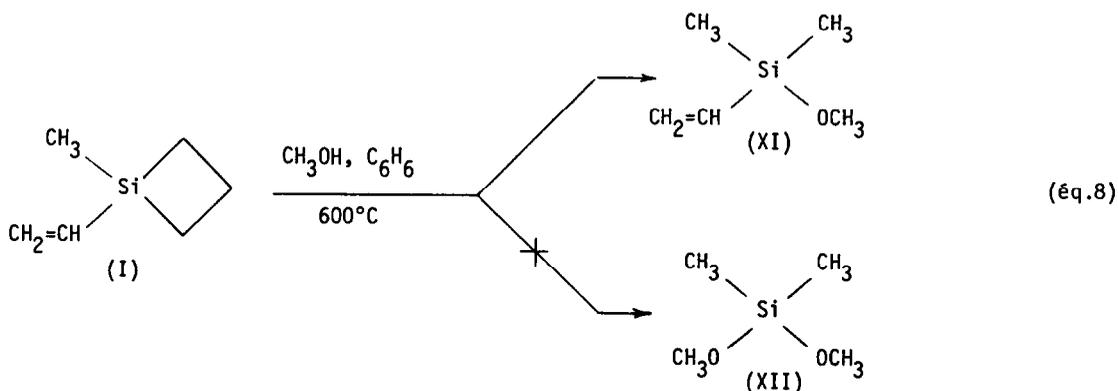
Dans cette hypothèse, (II) donne (IV) selon l'équation (3) et (VIII) conduit à (V) par l'intermédiaire de (IX) et (X) (éq.6).

Toutefois, il ne faut pas exclure un autre mécanisme faisant intervenir un ion silicénium. En effet, SOMMER⁽⁶⁾ a montré que $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ pouvait avoir un comportement électrophile ou nucléophile suivant les agents de piégeage envisagés.

Avec PhOH , alcool à caractère acide, nous pouvons considérer que le silaéthylène est un nucléophile. Le proton issu du phénol attaque le carbone sp^2 de la liaison double silicium-carbone et entraîne la formation de l'ion silicénium. L'équilibre de cet ion avec l'ion carbénium permet d'expliquer la formation des dérivés (IV) et (V) (éq.7):



Pour pouvoir faire un choix entre ces différents mécanismes, nous avons copyréolysé (I) avec le méthanol dont le caractère ionique est peu prononcé. Dans ce cas, on caractérise le produit (XI) et vérifie l'absence du dérivé (XII):



Ce résultat permet d'exclure le mécanisme à 6 centres (éq.4). En effet, les deux alcools auraient un comportement identique dans ce type de mécanisme et on obtiendrait alors, avec MeOH , le produit (XII). De la même façon, le mécanisme faisant intervenir le silacyclobutène (éq.6) qui devrait également conduire au dérivé diméthoxylé (XII) doit être rejeté.

On peut donc retenir le mécanisme concerté à 4 centres (éq.3) pour les deux alcools considérés et le mécanisme par ion silicénium (éq.7) dans le cas du phénol.

Le pourcentage 60/40 des produits (IV) et (V) conforte ces hypothèses. En effet, des calculs théoriques ⁽⁸⁾ indiquent que l'ion carbénium est plus stable que l'ion silicénium. Dans ces conditions, le composé (V) issu de l'équation (7) devrait se former de manière prépondérante. L'intervention d'un second mécanisme concerté à 4 centres compétitif (éq.3) est donc nécessaire pour rendre compte des pourcentages relatifs observés.

Ces résultats expérimentaux montrent tout d'abord l'existence d'un phénomène de délocalisation à travers l'atome de silicium [addition 1-4 sur (II) conduisant à (VI) selon l'équation (7)]. D'autre part, ils indiquent que la double liaison silicium-carbone a un comportement nucléophile vis-à-vis du phénol et permettent de proposer la formation d'un ion silicénium en phase gazeuse, déjà envisagée par d'autres auteurs en résonance cyclotronique ⁽⁹⁾ et en spectrométrie de masse ⁽¹⁰⁾.

REFERENCES

1. P.B. Valkovich et W.P. Weber, *Tetrahedron Lett.*, 26, 2153 (1975).
2. Y. Nakadaira, S. Kanouchi et H. Sakurai, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 5621 (1974).
3. T.J. Barton et D.S. Banasiak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 5199 (1977).
4. N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, P.L. Grinberg et E.D. Babich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 161, 358 (1965).
5. R.L. Ushakova, Ph. D. Thesis, Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, (1972).
6. R.D. Bush, C.M. Golino, G.D. Homer et L.H. Sommer, *J. Organometal. Chem.*, 80, 37 (1974).
7. Nous avons vérifié que la pyrolyse à 600°C de (IV) avec PhOH ne donnait pas le produit (V).
8. Y. Apeloig et P.v.R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.*, 52, 4647 (1977) et références citées.
9. M.K. Murphy et J.L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5781 (1976).
10. G.W. Stewart, J.M.S. Henis et P.P. Gaspar, *J. Chem. Phys.*, 57, 1990 (1972).
W.P. Weber, R.A. Felix et A.K. Willard, *Tetrahedron Lett.*, 907 (1970).
11. W.K. Musker et G.L. Larson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 514 (1969).
12. La pyrolyse est effectuée dans un tube Pyrex vertical, rempli d'anneaux Raschig sur une hauteur de 30 cm et placé dans un four thermorégulé. Le temps moyen de passage du produit dans la zone à 600°C est estimé à 30 secondes. Dans ces conditions, le cycle (I) est entièrement décomposé et les produits décrits sont les seuls observés en chromatographie en phase gazeuse.