

HYPOTHESES SUR LA FORMATION PAR PYROLYSE DU PREMIER INTERMEDIAIRE A SILICIUM DIGONAL

G. BERTRAND, G. MANUEL et P. MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

(Received in France 22 November 1977. Received in the UK for publication 24 January 1978)

Résumé—La synthèse du diméthyl-2,8 dichloro-3,9 sila-6 *spiro*[5.5] undécatétraène-2,4,8,10 est décrite. La décomposition thermique de l'adduit obtenu avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle est étudiée. La caractérisation des produits de sa copyrolyse avec le benzaldéhyde permet de proposer deux mécanismes impliquant la formation d'espèces à silicium digonal telles que le sila-2 allène et le sila-2 cétène.

Abstract—The synthesis of 2,8-dimethyl 3,9-dichloro 6-sila[5.5] *spiro* undecateetra 2,4,8,10-ene is described. The thermal decomposition of the adduct formed by the reaction of this product with methyl acetylene dicarboxylate is studied. From the characterization of the copyrolysis products, two possible mechanisms are proposed which imply the formation of digonal silicon such as 2-silaallene and 2-silaketene.

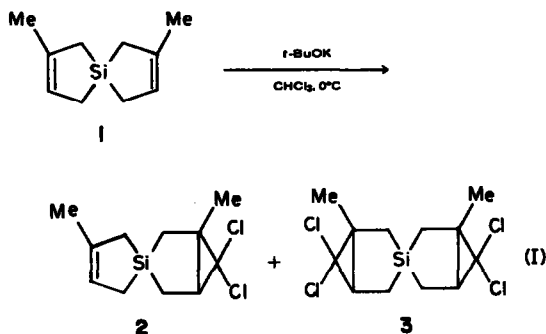
L'étude des molécules siliciées isologues des oléfines a fait l'objet de nombreux travaux et mises au point.¹ Les entités caractérisées comportent toutes un atome de silicium trigonal, qu'il s'agisse des motifs $\text{Si}=\text{C}$, $\text{Si}=\text{C}=\text{C}$ ou du silabenzène récemment proposé par Barton.³ Ce travail correspond à une tentative de mise en évidence d'un nouvel intermédiaire à silicium digonal dans un enchaînement $\text{C}=\text{Si}=\text{C}$. Les composés silacyclobutaniques et silabicycliques s'étant révélés de bons précurseurs du groupe $\text{Si}=\text{C}$, nous nous sommes intéressés aux molécules siliciées spiraniques comportant ces motifs cycliques ou bicycliques. Dans ce domaine, il convient de signaler les travaux de Nametkin⁴ portant sur la thermolyse du sila-1 *spiro*[3.3] heptane. Cet auteur n'a pu mettre en évidence le sila-2 propadiène-1,2 mais a caractérisé le sila-1 cyclopentène-3 (Schéma 1).

Pour notre part nous avons synthétisé les molécules spiraniques bipontées 7a et 7b et nous avons effectué leur thermolyse.

Synthèse du précurseur polycyclique 7

Compte tenu des études préliminaires entreprises dans notre laboratoire concernant l'action du dichlorocarbène

sur une série de silacyclopentènes et le réarrangement thermique des composés ainsi obtenus,⁵ il nous a paru souhaitable de synthétiser le diméthyl-2,7 sila-5 *spiro*[4.4]nonadiène-2,7 1 issu de l'isoprène.⁶ Ce dérivé traité par le dichlorocarbène, obtenu selon la méthode de Doering-Hoffmann, conduit au mélange 2 + 3. (Réaction I).



On provoque alors la décomposition thermique des composés pontés polychlorés 2 et 3 puis isole par distillation les produits cycliques 4 et 5 et linéaires 6 issus de 3 (Schéma 2). Le mélange ainsi obtenu est traité par la soude qui transforme les composés 5 et 6 à liaison Si-Cl en siloxanes à haut point d'ébullition. Cette réaction permet d'isoler le silaspirotétraène 4 par simple dis-

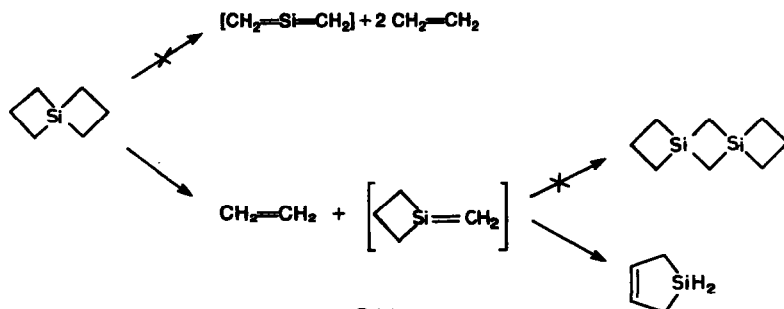
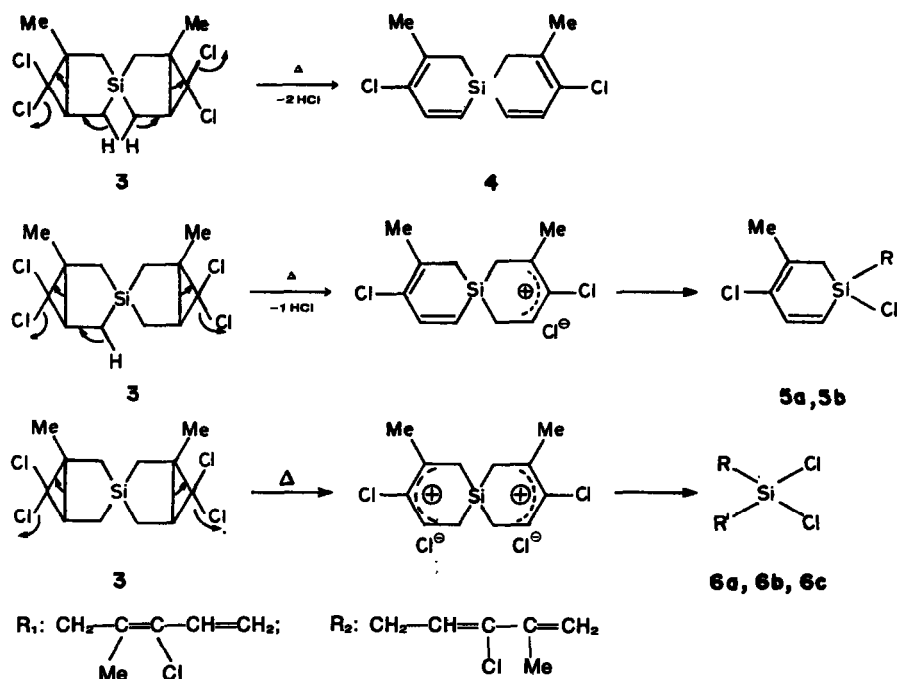
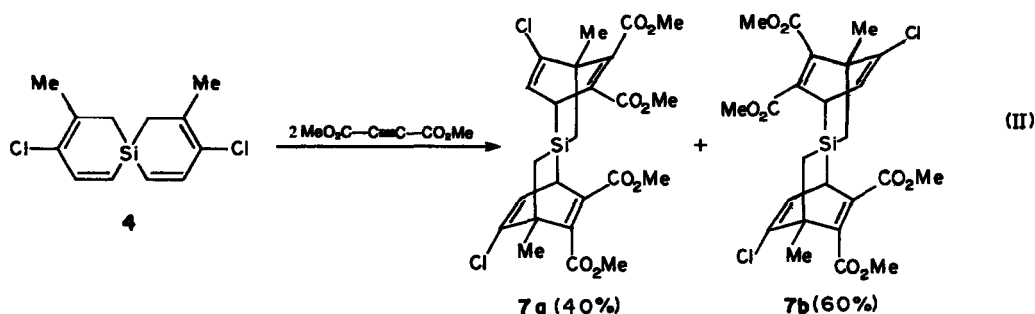


Schéma 1.



5a: R = R₁; 5b: R = R₂; 6a: R = R' = R₁; 6b: R = R' = R₂; 6c: R = R₁, R' = R₂

Schéma 2. Produits formés dans la thermolyse de 3.



tillation. Une réaction de Diels-Alder avec deux moles d'acétylène dicarboxylate de méthyle^a conduit aux deux isomères 7a et 7b^b (Réaction II).

Thermolyse de l'adduit 7

En tube scellé à 250°C, le composé 7 est totalement décomposé en 30 min. Nous avons pu caractériser le dérivé aromatique 8, obtenu par ailleurs au cours de la thermolyse de l'adduit 9 préparé à partir du triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-3 selon le Schéma 3. Dans ces deux expériences, la formation de 8 est pratiquement quantitative.

La pyrolyse en tube scellé des adduits 7 ou 9 en présence d'agents de piégeage tel que le benzaldéhyde^c n'a pas permis la caractérisation de la partie siliciée issue de la décomposition. Dans ces conditions de thermolyse,

il a été montré^{6,14} que le motif $\text{Si}=\text{C}$ subissait de manière préférentielle une réaction de polymérisation.

En phase vapeur à 520°C, la copolylyse de 7 avec le benzaldéhyde permet de retrouver quantitativement le dérivé 8. Dans ce cas, on observe en outre la formation d'un nouveau produit identifié au styrène.^c

DISCUSSION

Pour élucider les mécanismes mis en jeu dans la décomposition thermique du dérivé silaspiranique 7, nous allons comparer nos résultats à ceux publiés, d'une part, en série silabicyclique et, d'autre part, à ceux décrits en série carbonée.

En série silabicyclique, Barton^a montre la formation du diméthyl-1,1 sila-1 éthylène dans la réaction de thermolyse III.

En série carbonée, Alder⁹ décrit la formation du diméthyl-1,1 propadiène-1,2 au terme de la décomposition thermique IV.

Compte tenu des réactions III et IV, l'hypothèse de la formation du sila-2 propadiène-1,2 (ou sila-2 allène) à partir du composé silicié 7 semble raisonnable. Le dérivé aromatique 8, le styrène et SiO₂ issus de la réaction de

^a La thermolyse du produit issu de la réaction de Diels-Alder entre le composé 4 et une mole d'acétylène dicarboxylate de méthyle fera l'objet d'une prochaine publication.

^b Le mélange des isomères 7a et 7b, dosé en RMN (Partie Expérimentale) sera désigné par 7.

^c Nous avons vérifié l'absence de styrène dans les produits de pyrolyse du benzaldéhyde à 520°C.

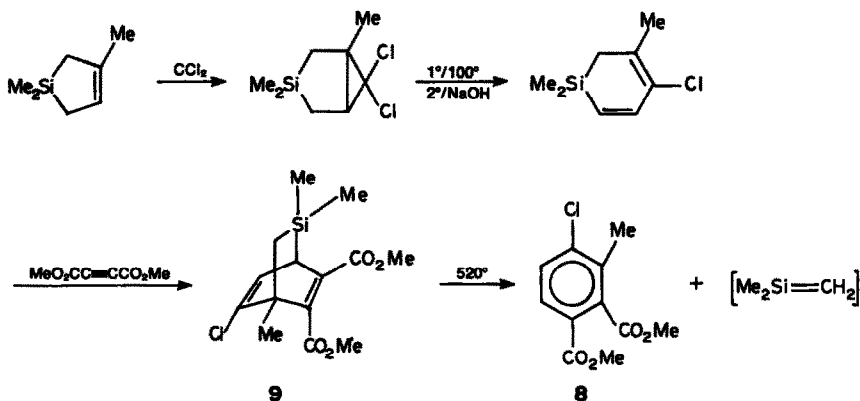
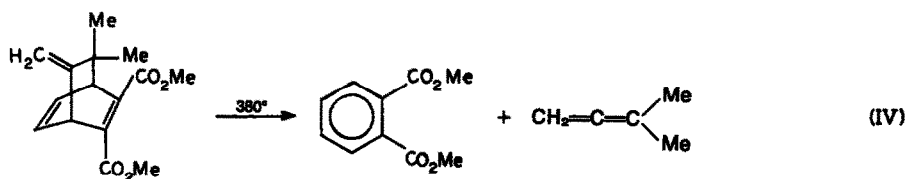
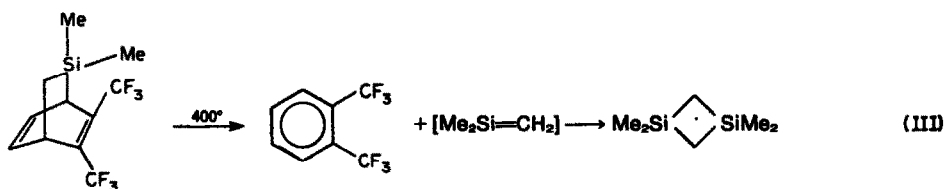


Schéma 3.



copyrolyse avec le benzaldéhyde peuvent se former selon les processus indiqués dans le Schéma 4, en accord avec les résultats de Sommer⁷ concernant la réaction de piégeage de l'intermédiaire >Si=C< avec les aldéhydes.

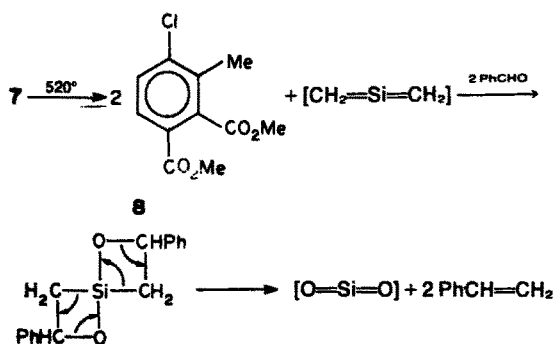
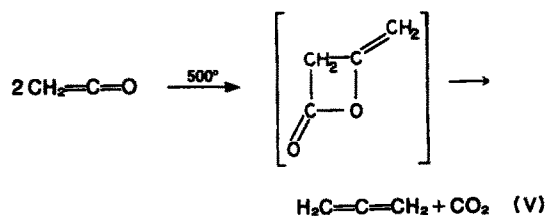


Schéma 4.

d'une réaction d'isomérisation avec extension de cycle: en effet, si Nametkin⁸ observe l'isomérisation de $[\text{cyclopentène-Si=CH}_2]$ en sila-1 cyclopentène-3 (voir Schéma 1), ce même auteur observe l'autopiégeage de l'entité $[\text{cyclohexène-Si=CH}_2]$ dans la réaction de pyrolyse VI.¹¹

L'existence d'un silicium digonal présent dans la molécule de sila-2 propadiène-1,2 permet d'apporter des éléments de discussion dans l'étude théorique de la liaison Si=C. En effet, des calculs récents sur le silaéthylène ont mis un moment en doute le caractère de double liaison de type éthylénique d'une tel enchaînement. Deux hypothèses ont été successivement proposées par Csizmadia. Cet auteur a d'abord envisagé¹² un état triplet tordu diradicalaire, dans laquelle les deux électrons célibataires sont dans deux plans orthogonaux (comme dans l'éthylène triplet: Fig. 1) puis¹³ a retenu un état singulet fondamental.

Dans le cas du sila-2 allène, si la forme linéaire est conservée, il y aura nécessairement liaison multiple, que l'on considère le singulet symétrique (Fig. 2) analogue à l'allène ou même un triplet π (Fig. 3). L'étude théorique

On peut également envisager un second mécanisme qui procéderait en deux temps (Schéma 5) avec formation du silacétène. Celui-ci pourrait alors réagir sur le benzaldéhyde en excès, ou sur lui même, pour donner de nouveau la silice et le styrène, à côté de l'aromatique 8.

La dimérisation hypothétique du silacétène est à rapprocher de la réaction qui permet de passer du cétène à l'allène avec formation de CO₂¹⁰ (Réaction V).

Il semble peu probable que l'intermédiaire 11 à double liaison >Si=C< extracyclique puisse être le siège

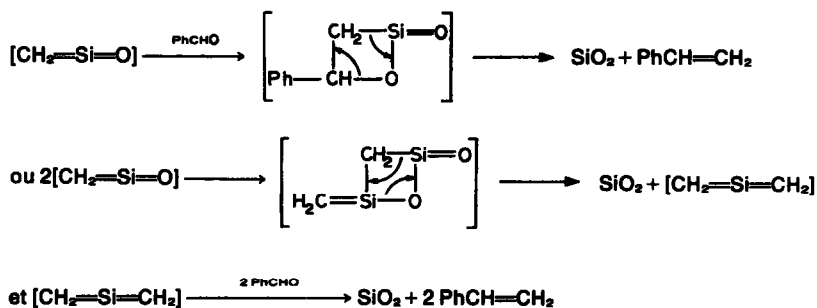
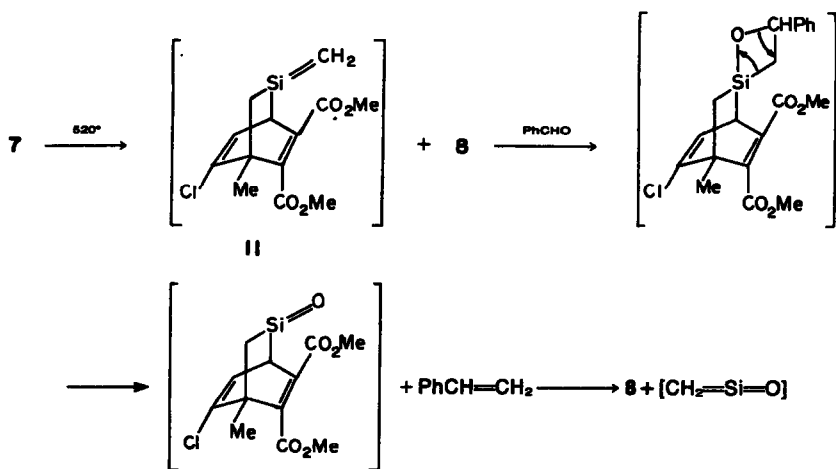
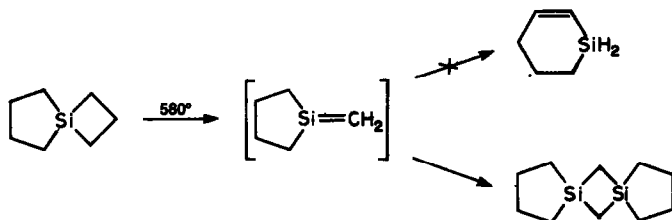


Schéma 5.



(VI)



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

du sila-2 allène est en cours en relation avec le laboratoire de physique quantique de Toulouse.

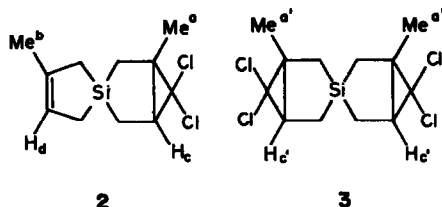
faibles couplages). La CPV permet de doser le mélange 2/3 = 25/75.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457. Les spectres de résonance protonique ont été réalisés sur les appareils Varian T60 et Caméca 250. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées sur les appareils GirdeL 3000 (analytique) et Varian Aérogaph 712 (préparatif).

Synthèse du précurseur 7

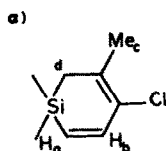
Action du dichlorocarbène sur le composé 1. A une solution pentanique (400 ml) contenant 35 g de *t*-BuOK et 16.4 g de 1, maintenue à 0°C et sous agitation magnétique, on ajoute goutte à goutte 50 g de chloroforme. Après hydrolyse, extractions et évaporation des solvants, on identifie 2 et 3 en RMN. RMN (CCl₄, TMS): H_c, 2 H_{c'} et les 8 CH₂-Si, δ = 0.8-1.70 ppm (massif complexe); Me_b, δ = 1.35 ppm (singulet élargi); Me_a et 2 Me_{a'}, δ = 1.40 ppm (singulet); H_d, δ = 5.50 ppm (massif présentant de



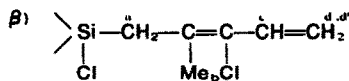
2

3

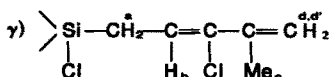
Décomposition thermique de 2 et 3. On provoque la décomposition en chauffant le mélange 2+3 à 100°C/25 mm Hg, sous courant d'azote. Le liquide ainsi obtenu conduit à 5 g d'une première fraction distillant entre 80 et 117°C/1 mm Hg, correspondant aux produits de décomposition de 2 et 15 g d'une deuxième fraction (135-140°C/0.3 mm Hg) renfermant les produits 4, 5 et 6. La RMN permet d'identifier les différentes parties α, β, γ constituant ces molécules, inséparables en CPV



(colonne 20 pieds, SE 30, α): 2 H_a , $\delta = 1.65$ ppm (singulet élargi); Me_c , $\delta = 1.95$ ppm (singulet élargi); H_a et H_b , $\delta = 5.80$ et 6.75 ppm (système AB, $J = 14$ Hz, β): 2 H_a et Me_c , $\delta = 2.0$ et 2.10 ppm (2 pics



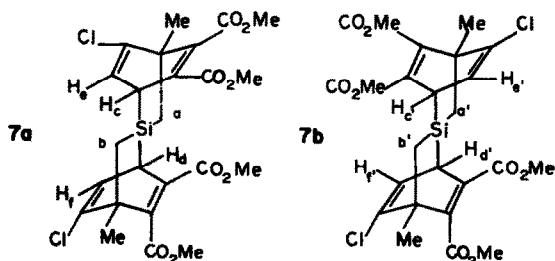
élargis); H_a et H_b , $\delta = 5.40$ – 6.20 ppm (partie AM d'un système AMX); H_c , quatre pics centrés à 6.80 ppm (partie X d'un système AMX, $J_{cd} = 10$ Hz et $J_{cd'} = 15$ Hz, γ): 2 H_a et Me_c , $\delta = 1.85$ ppm



(signal large); H_a et H_b , $\delta = 5.05$ et 5.15 ppm (massif présentant des couplages fins); H_b , $\delta = 5.60$ ppm (triplet, $J_{ab} = 8$ Hz).

Ce mélange, solubilisé dans 20 ml de pentane, est traité 5 fois par 10 ml de soude à 50%. On lave la phase organique jusqu'à neutralité, évapore le solvant et distille 4.1 g de composé 4 à $138^\circ\text{C}/0.3$ mm Hg. Rdt. 16% (à partir de 1). 4 est ensuite purifié par recristallisation dans le pentane: F = 50 – 52°C . RMN (CCl_4): on retrouve les signaux du seul motif α (sila cyclohexadiénique): IR (entre lames): $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1545 et 1610 cm^{-1} .

Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur 4. On porte au reflux, pendant quarante heures, une solution de CCl_4 contenant 1.70 g de 4 et 1.87 g du diénophile. Après évaporation du solvant, on obtient 3.5 g d'un liquide jaune visqueux identifié aux adduits 7a et 7b. RMN (250 MHz, CCl_4): 2 H_a , 2 H_b , 2 H_c et



2 H_b , $\delta = 0.75$ ppm (massif complexe); 4 C–Me, $\delta = 1.45$ ppm (singulet élargi); H_c ou H_d , $\delta = 3.40$ ppm (multiplet) H_c , H_d , H_e ou H_c , $\delta = 3.55$ ppm (multiplet); huit O–Me, $\delta = 3.70$ ppm (singulet élargi); H_e et H_f , $\delta = 6.15$ ppm (doublet $J_{ef} = J_{ef'}$ = 7.5 Hz); H_2 et H_f , $\delta = 6.35$ ppm (2 doublets superposés à allure de triplet, $J_{ce} = J_{ef} = 7.5$ Hz). L'attribution ci-dessus est confirmée par l'irradiation des signaux à 3.40 et 3.55 ppm.

—Irradiation à 3.40 ppm (15db): le doublet à 6.15 ppm est inchangé; le signal à 6.35 ppm apparaît sous forme d'un doublet à champ faible et d'un singulet à champ fort.

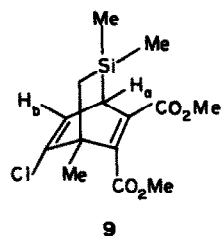
—Irradiation à 3.55 ppm (7db): le doublet à 6.15 ppm devient un singulet et le signal à 6.35 ppm se transforme en un doublet à champ fort et un singulet à champ faible.

Ces irradiations montrent que le signal à 6.35 ppm appartient à la molécule 7a et que le doublet à 6.15 ppm correspond à la molécule 7b: (en effet 7b possédant un centre de symétrie, H_f est équivalent à H_e , et H_d' est équivalent à H_c). L'intégration relative de ces deux signaux permet d'évaluer 7a/7b = 40/60.

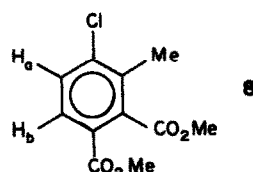
Synthèse et pyrolyse de l'adduit 9

Le triméthyl-1,1,3 chloro-4 sila-1 cyclohexadiène-3,5 obtenu à partir du triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-3 selon² réagit sur

l'acétylène dicarboxylate de méthyle au reflux de CCl_4 et conduit en quarante heures à l'adduit 9.



RMN (CCl_4): Me_2Si , $\delta = 0.05$ et 0.15 ppm (deux singulets); $Si-CH_2$, $\delta = 0.75$ ppm (multiplet); $Me-C$, $\delta = 1.60$ ppm (multiplet); deux O–Me, $\delta = 3.80$ ppm (deux singulets); H_a , $\delta = 3.75$ ppm (doublet partiellement masqué par les signaux de O–Me); H_b , $\delta = 6.35$ ppm (doublet, $J_{ab} = 7$ Hz). Chauffé à 250°C en tube scellé, 9 se décompose en 8 et polymères. L'aromatique 8, produit liquide, a été isolé en chromatographie en phase vapeur (colonne SE30, 20 pieds, four à 230°C). RMN (CCl_4): Me–C,



$\delta = 2.30$ ppm (singulet); deux O–Me, $\delta = 3.80$ et 3.82 ppm (deux singulets); H_a et H_b à $\delta = 7.35$ et 7.70 ppm (système AB, $J_{ab} = 9$ Hz).

Pyrolyse de l'adduit 7

En tube scellé, à 250°C , l'adduit 7 est décomposé en trente minutes et on retrouve dans le pyrolysate l'aromatique 8 précédemment décrit, côté de polymères que nous n'avons pas étudiés.

Sous courant d'azote, à 520°C , (four vertical, colonne en Pyrex remplie d'anneaux Raschig, pompe Precidor, le composé 7 (540 mg) conduit en présence de benzaldéhyde (900 mg) et de benzène (200 mg) à un pyrolysate recueilli dans un piège à -78°C . On isole en CPV (colonne SE30, 20 pieds, four à 120°C puis à 230°C) deux produits identifiés au styrène et à l'aromatique 8.

Remerciements—Nous remercions vivement MM. Ph. Durand, J. P. Malrieu et J. C. Barthelat, pour les fructueuses discussions concernant l'aspect théorique des liaisons multiples silicium-carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}H. Sakurai, *Kagaku No Ryoiki* 29, 742 (1975); ^bR. E. Ballard et P. J. Wheatley, *J. Organometal. Chem. Libr.* 2, 1 (1976); ^cL. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin et V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* 8, 18 (1973); ^dP. Jutzi, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 14, 232 (1975).
²M. Ishikawa, T. Fuchikami et M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 245 (1977).
³T. J. Barton et D. S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5200 (1977).
⁴N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, V. Y. Orlov, R. L. Ushakova, O. V. Kuz'min et V. M. Vdovin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 211, 106 (1973).
⁵G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.* 144, 303 (1978).
⁶D. Terunuma, S. Hatta et T. Araki, *Chem. Letters* 1321 (1974).
⁷C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark et L. H. Sommer, *J. Organometal. Chem.* 66, 29 (1974).
⁸T. J. Barton et E. A. Kline, *J. Organometal. Chem.* 42, C21 (1972).
⁹K. Alder, R. Brader et F. M. Flock, *Chem. Ber.* 94, 456 (1961).

- ^{10a}J. R. Young, *J. Chem. Soc.* 2909 (1958); ^bB. Guenther et W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1310 (1959).
- ¹¹N. S. Nametkin, L. E. Gusei'nikov, V. Y. Orlov, N. N. Dolgopopolov, P. L. Grinberg et V. M. Vdovin, *Zh. Obshch. Khim.* 45, 69 (1975).
- ¹²O. P. Strausz, L. Gammie, G. Theodorakopoulos, P. G. Mezey et I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1622 (1976).
- ¹³O. P. Strausz, M. A. Robb, G. Theodorakopoulos, P. G. Mezey et I. G. Csizmadia, *Chem. Phys. Letters* 48, 162 (1977).
- ¹⁴W. Ando, A. Sekiguchi et T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7159 (1975).