

### Preliminary communication

## STEREOCHIMIE DE LA REACTION DE RUPTURE PAR LE BROME DE LA LIAISON SILICIUM-ARYLE DU DIMETHYL-1,2 PHENYL-1 SILACYCLOPENTANE

JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES et MONIQUE JOLY

*Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077-Toulouse-Cedex (France)*

(Reçu le 5 janvier 1977)

### Summary

Stereospecific synthesis of geometric isomers of 1,2-dimethyl-1-phenylsilacyclopentane is described. We demonstrate that brominolysis of the aryl-silicon bond occurs with predominant inversion of configuration at the silicon atom of the silacyclopentane ring.

La rupture par le brome du groupe  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  dans le composé  $\alpha\text{-NpPhMeSi-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  a lieu avec inversion de la configuration du silicium [1], ainsi que celle du groupe  $\alpha\text{-Np}$  dans les composés  $\alpha\text{-NpPhMeSiR}$  [2]. Par suite de la vitesse de racémisation des bromosilanes ( $\equiv\text{Si-F} < \equiv\text{Si-Cl} < \equiv\text{Si-Br}$  [3]), l'analyse "directe" de la stéréochimie de bromation des liaisons Si-Ar est difficile [4], et des cycles de Walden doivent souvent être utilisés [2]. La stéréochimie de la bromation du diméthyl-1,2  $p$ -anisyl-1 silacyclobutane est fonction de la température [5a], l'inversion de configuration du silicium est prédominante à  $-98^\circ\text{C}$ , mais la rétention l'est à température ambiante.

Nous avons réalisé la synthèse du diméthyl-1,2 phényl-1 silacyclopentane dans le but d'étudier la stéréochimie de réactions de substitution électrophile au niveau de la liaison Si-Ph, le cycle silacyclopentanique étant connu pour résister à la plupart des agents électrophiles. Cette synthèse est effectuée à partir du diméthyl-1,2 silacyclopentane (I) enrichi en l'un des isomères géométriques [6] et du phényllithium. La réaction a lieu avec rétention de la configuration du silicium (stéréospécificité de 100%), comme avec d'autres organosilanes à liaison Si-H [7, 8]:

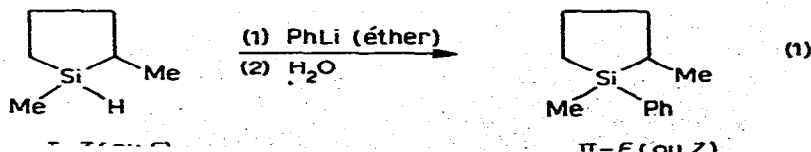


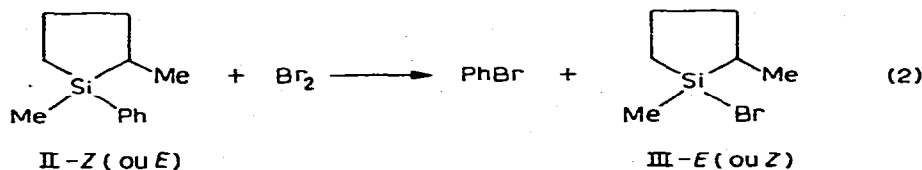
TABLEAU 1

POINTS D'ÉBULLITION DES SILACYCLOPENTANES PRÉPARÉS, ET DÉPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS Si—Me<sup>a</sup>Spectres réalisés à 60 MHz sur des produits en solution dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ou CCl<sub>4</sub>. Référence TMS.

Composé	Solvant	Eb. (°C/mmHg)	δ(SiMe) (ppm)
I-Z	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	106—112/760	0.00 (doublet) [6]
I-E	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		0.06 (doublet) [6]
II-Z	CCl <sub>4</sub>	120—125/15	0.33 (singulet)
II-E	CCl <sub>4</sub>		0.27 (singulet)
III-Z	CCl <sub>4</sub>	90—95/20	0.65 (singulet)
III-E	CCl <sub>4</sub>		0.60 (singulet)

<sup>a</sup>Pour une discussion sur les corrélations de configuration dans cette série voir la référence 6, et pour une attribution de configuration par RMN du <sup>13</sup>C par analogie avec les spectres des diméthyl-1,2 cyclopentanes-Z et -E voir la référence 15.

La rupture de la liaison Si—Ph du composé II par le brome\* est effectuée à la température de l'analyse par RMN (35°C environ), dans CCl<sub>4</sub>, en additionnant le brome à une solution du composé II. La stéréochimie de la réaction est suivie au fur et à mesure de l'addition du brome, dont la décoloration est lente, d'après l'allure des signaux de résonance des protons Si—Me dans II et III (Tableau 1). Les positions de ces signaux permettent de relier les configurations des isomères géométriques [6], et leur intensité relative donne la stéréospécificité de la réaction.



Ainsi, trois expériences ont été conduites, l'une à partir d'un mélange II-Z/II-E 25/75, qui donne un rapport d'isomères III-Z/III-E 65/35 (réaction 2a), une autre à partir d'un mélange II-Z/II-E 70/30 qui donne III-Z/III-E 40/60 (réaction 2b), et une troisième à partir d'un mélange non enrichi (II-Z/II-E 50/50) qui aboutit à un composé III non enrichi en isomère géométrique (réaction 2c). Ces trois réactions montrent que les rapports d'isomères obtenus après les réactions 2a et 2b ne sont pas des rapports thermodynamiques, et que la réaction n'est pas stéréosélective mais stéréospécifique. La stéréochimie prédominante est l'inversion de la configuration du silicium, avec une stéréospécificité assez élevée, 80 et 75% respectivement pour les réactions 2a et 2b.

Toute tentative de distillation du composé III issu des réactions 2a et 2b provoque son isomérisation. Par contre, l'enrichissement en l'un des isomères géométriques du composé II peut être conservé, aucune isomérisation n'ayant été observée sur des échantillons stockés plusieurs mois sous azote.

\* Pour une revue concernant la rupture des liaisons Si—Ar par les réactifs électrophiles voir la référence 14.

Cartledge et coll. [6] ont montré que la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  du diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclopentane avait lieu, comme en série acyclique, avec inversion de la configuration du silicium, alors que cette réaction procède avec rétention dans la série du silaécénaphène [9]. Par conséquent, l'effet de la tension angulaire sur la stéréochimie de cette réaction de substitution est moins important dans la série du silacyclopentane que dans celle du silaécénaphène, bien que les angles C—Si—C du cycle à 5 chaînons soient voisins,  $92$  à  $96^\circ$  [10] et  $93^\circ$  [9], respectivement. Le diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane, cycle très tendu, est réduit par  $\text{LiAlH}_4$  avec rétention de configuration du silicium [5b], et un cycle rigide mais non tendu [11] avec inversion de configuration.

Dans le cas des nucléophiles carbonés ( $\text{RMgX}$ ,  $\text{RLi}$ ) il semble que la structure cyclique de l'organosilane, à 4 [12], 5 ou 6 chaînons [13], ait davantage d'influence sur la stéréochimie de la réaction de substitution, plus nettement orientée vers la rétention de configuration.

Par contre, la stéréochimie de la réaction de rupture par le brome de la liaison Si—Ar, décrite dans ce travail, et celle observée par Cartledge [5a] dans la série du silacyclobutane, indiqueraient une moindre influence de la structure cyclique de l'organosilane sur le processus de substitution électrophile.

## Bibliographie

- 1 C. Eaborn et O.W. Steward, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 59; *J. Chem. Soc.*, (1965) 521.
- 2 L.H. Sommer, K.W. Michael et W.D. Körte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 868.
- 3 R.J.P. Corriu et M. Henner-Leard, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C39.
- 4 R.W. Bott, C. Eaborn et P.W. Jones, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 484.
- 5 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, (a) *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1534; (b) *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2637 et 6819.
- 6 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593.
- 7 R. Corriu et J. Massé, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5197.
- 8 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243 (Revue).
- 9 L.H. Sommer et D.N. Roark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 969.
- 10 K.G. Dzhabaridze, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, 29 (1962) 401; *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 9703; J.R. Durig et J.N. Willis Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 320; J.R. Durig, W.J. Lafferty et V.F. Kalinsky, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1199; J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1946; H.M. Seip, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 440.
- 11 J.D. Citron, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 359.
- 12 J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 282 (1976) 253.
- 13 R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C4.
- 14 C. Eaborn, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 43.
- 15 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et F. Pina, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C69.