

Preliminary communication

ENE-REACTION EN SERIE ORGANOMETALLIQUE. ACTION DE L'OXYGENE SINGULET SUR LES DIMETHYL-1,1 SILA (OU GERMA) CYCLOPENTENES-3

A. LAPORTERIE, J. DUBAC et P. MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062-Toulouse-Cedex (France)

(Reçu le 22 septembre 1980)

Summary

The dye-sensitized photooxygenation of the title compounds leads by an "ene-reaction" mechanism to hydroperoxides with a shifted double bond which, treated by NaBH_4 , give 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-4-ene-3-ol and 1,1-dimethyl-1-germacyclopent-4-ene-3-ol, respectively.

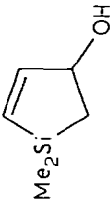
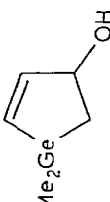
Au cours de travaux antérieurs sur l'ène-réaction en série organométallique [1—5], nous avons montré la bonne réactivité des dérivés éthyléniques du type allylsilanes ou -germanes, cycliques ou linéaires, et avons mis en évidence dans tous les cas des réactions régiosélectives: l'ène-réaction porte toujours sur l'hydrogène en α de l'hétéroatome et permet donc de passer d'un groupement M-allyle à un groupement M-vinyle.



(M = Si, Ge ; Y : énophile)

Dans ces réactions, nous avons utilisé comme énophile Y une gamme de molécules possédant en commun la propriété d'avoir la plus basse orbitale vacante abaissée,

TABLEAU 1

Produit	Eb. (°C/mmHg)	IR (film liquide)		RMN (1H) ^b		O—H	C(3)—H	C(4)—H, C(5)—H
		ν(C=C) ^a	ν(O—H) ^a	M—CH ₃	C(2)—H			
 Me ₂ Si (V)	96/60	1560	3320	δ 0.10 s, 3p δ 0.22 s, 3p	δ 0.95 ^c m, 2p (J _{AB} 15 Hz, J _{AX} 8 Hz, J _{BX} 6 Hz)	δ 4.5 s, 1p	δ 4.7 m, 1p	δ 6.3 ^c m, 2p (J _{A'B'} , 10 Hz, J _{A'X'} = J _{B'X'} = 2 Hz)
 Me ₂ Ge (VI)	112/60	1565	3320	δ 0.27 s, 3p δ 0.38 s, 3p	δ 1.05 ^c m, 2p (J _{AB} 14 Hz, J _{AX} 8 Hz, J _{BX} 6 Hz)	δ 4.2 s, 1p	δ 4.7 m, 1p	δ 6.3 ^c m, 2p (J _{A'B'} , 10 Hz, J _{A'X'} = J _{B'X'} = 2 Hz)

^a cm⁻¹ ^b δ (ppm) par rapport au TMS. ^c Centre de la partie AB d'un système ABX.

mais qui conduisent le plus souvent à un substituant YH encombrant.

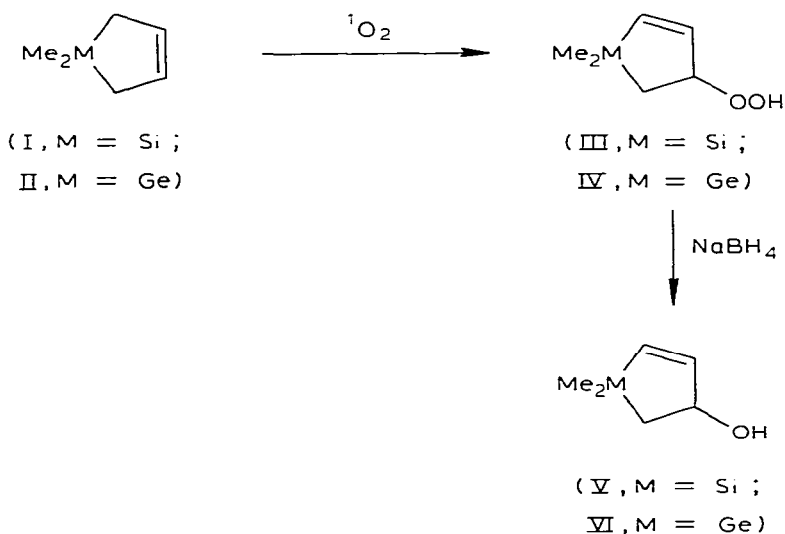
Nous poursuivons l'étude en confrontant ces dérivés allyliques à l'oxygène singulet pour obtenir, après réduction, des vinylsilanes et des vinylgermanes pour lesquels le substituant YH serait alors le groupement fonctionnel OH.

Si les propriétés énophiles de l'oxygène singulet sont bien connues en chimie du carbone [6-8], les premiers résultats concernant la série organosilicique ne sont apparus que très récemment. Ils concernent certains énoxy-silanes d'une part [9-11], et vinylsilanes d'autre part [12,13]. A notre connaissance, aucune réaction de photo-oxygénation ne semble mentionnée pour les dérivés allyliques du silicium, et l'action de $^1\text{O}_2$ sur les dérivés insaturés du germanium n'a jamais été envisagée.

Nos premiers résultats se rapportent aux sila- (ou germa)cyclopentènes-3. L'oxygène $^1\text{O}_2$ est généré photochimiquement (Lampe quartz/halogène Philips PF 810, 650 W) en présence de rose Bengale comme sensibilisateur.

L'appareillage utilisé permet le recyclage de l'oxygène [14].

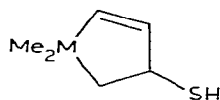
La photo-oxygénation du diméthyl-1,1 silacyclopentène-3 (I) et du diméthyl-1,1 germacyclopentène-3 (II) est effectuée à 20°C en utilisant le méthanol comme solvant. Pour des quantités de l'ordre de 0.01 mol, la réaction est totale au bout de 90 min*; la quantité d'oxygène absorbée correspond à une mol par mol d'alcène, et on obtient après migration de la double liaison C=C au terme d'une "ène-réaction", les hydroperoxydes allyliques III et IV. La réduction par une solution aqueuse de borohydrure de sodium de ces hydroperoxydes donne le diméthyl-1,1 silacyclopentène-4 ol-3 (V) et le diméthyl-1,1 germacyclopentène-4 ol-3 (VI) avec des rendements (calculés à partir des alcènes I et II) voisins de 70%.



Les dérivés V et VI possèdent des caractéristiques spectrales IR et RMN (Tableau 1) en parfait accord avec celles que nous avons précédemment données pour d'autres α -métallacyclopentènes et en particulier pour les iso-

* La disparition progressive des dérivés I et II est facilement suivie par RMN (^1H) au niveau des protons éthyléniques: à leur signal unique se substitue la partie AB d'un système ABX (voir Tableau 1).

logues soufrés VII et VIII [5]:



(VII, M = Si ;

VIII, M = Ge)

L'étude des propriétés chimiques des nouveaux sila- (ou germa)cyclopent-énols V et VI, et l'extension de l'ène-réaction en présence de $^1\text{O}_2$ à d'autres alcènes et cycloalcènes organométalliques sont en cours.

Bibliographie

- 1 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 278 (1974) 375.
- 2 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, J. Organometal. Chem., 101 (1975) 187.
- 3 M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 280 (1975) 787.
- 4 A. Laporterie, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paul-Sabatier, Toulouse, No. 703 (1976).
- 5 A. Laporterie, J. Dubac, G. Manuel, G. Délérès, J. Kowalski, J. Dunoguès et R. Calas, Tetrahedron, 34 (1978) 2669.
- 6 K. Gollnick et H.J. Kuhn, Singlet Oxygen, Academic Press, New-York, 1979, et réf. citées.
- 7 L.B. Harding et W.A. Goddard, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 439.
- 8 M. Orfanopoulos et L.M. Stephenson, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 1418.
- 9 G.M. Rubottom et M.I. Lopez Nieves, Tetrahedron Lett., 24 (1972) 2423.
- 10 E. Friedrich et W. Lutz, Angew. Chem. Internat. Ed., 16 (1977) 413.
- 11 C.W. Jefford et C.G. Rimbault, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 6437.
- 12 W.E. Fristad, Th.R. Bailey, L.A. Paquette, R. Gleiter et M.C. Böhm, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 4420.
- 13 W.E. Fristad, Th.R. Bailey et L.A. Paquette, J. Org. Chem., 45 (1980) 3028.
- 14 R.W. Denny et A. Nickon, Sensitized photooxygenation of olefins, Organic Reactions, Wiley, New York, 20 (1973) 178.