

### Preliminary communication

---

## LES DIMETHYL-1,1 SILOLE (OU GERMOLE)-FERTRICARBONYLES

A. LAPORTERIE, H. ILOUGHMANE et J. DUBAC\*

*Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. 829 du C.N.R.S., Université Paul-Sabatier,  
 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 21 décembre 1982)

### Summary

The reaction of diiron nonacarbonyl with 1,1-dimethylsilole (or -germole) gives the corresponding first C-unsubstituted  $\pi$ -complexes  $\text{Me}_2\text{SiC}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$  and  $\text{Me}_2\text{GeC}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ . The metalloles are prepared by dehydration of 1,1-dimethyl-1-sila-(or -germa-)cyclopent-4-en-3-ols, or by thermolysis of 1,1-dimethyl-1-sila-(or -germa)-3-phenylcarbamoylcyclopent-4-enes.

---

La chimie des hétérocyclopentadiènes du groupe VB (phospholes, arsoles) [1] est beaucoup plus avancée que celle des siloles et des germoles. Les premiers métalloses IVB C-non substitués, le diméthyl-1,1 silole [2,3] et le diméthyl-1,1 germole [4] n'ont été isolés qu'en 1981. Nous avons récemment identifié par RMN, et piégé par une réaction de Diels-Alder, quatre nouveaux métalloses IVB C-méthylés [5].

Par suite de l'instabilité thermique de ces dérivés [2–5], qui se polymérisent dès la température ambiante, il nous a paru intéressant d'envisager leur stabilisation par complexation au niveau de leur système diénique. Le choix du réactif s'est porté sur le fer ennéacarbonyle qui, bien que sans action sur les tétraphényl-2,3,4,5 siloles [6], donne vers 60°C avec le diméthyl-1,1 diphényl-2,5 silole [7] le complexe- $\pi$  tricarbonylé attendu. Le fer pentacarbonyle et d'autres métaux carbonylés nécessitent pour réagir sur les métalloses IVB C-phénylés une température plus élevée ou l'influence d'un rayonnement [6,8–11].

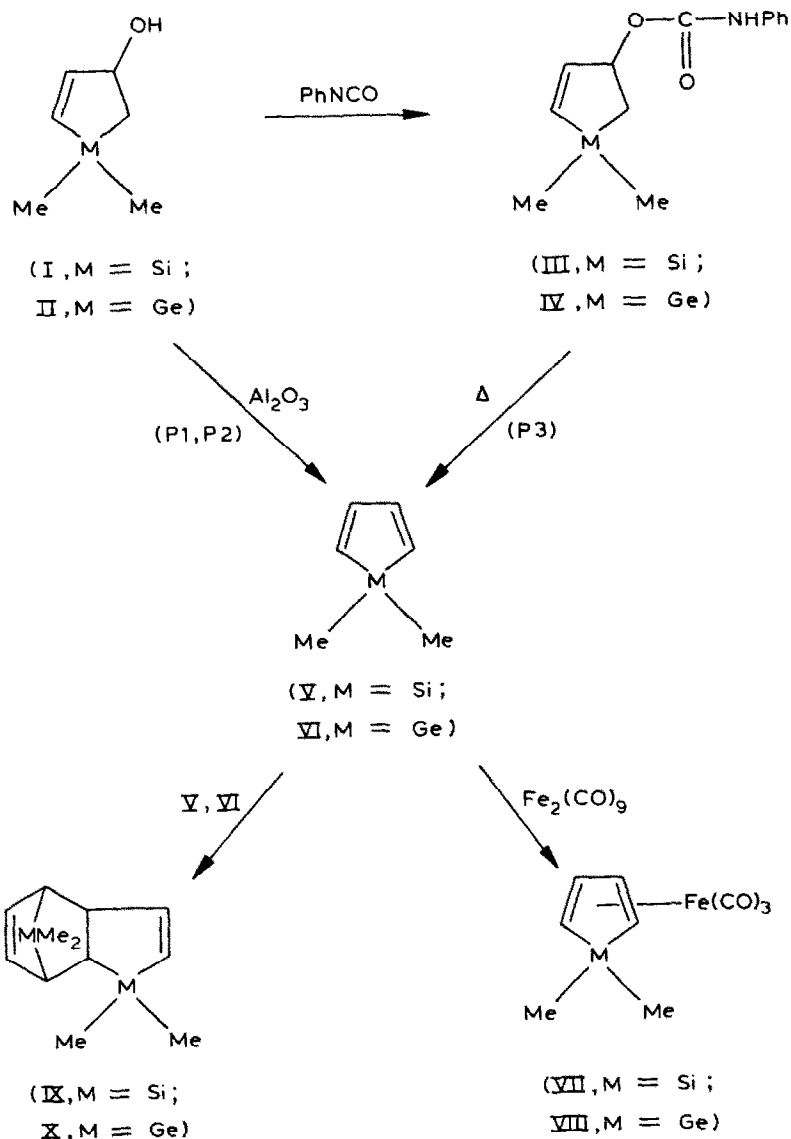
### Synthèse des diméthyl-1,1 silole (V) et germole (VI)

*Préparation 1 (P1).* La déshydratation catalytique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 290–300°C), sous pression réduite, des diméthyl-1,1 sila (ou germa)cyclopentène-4 ols-3 (I,II), a été préalablement décrite par nous-mêmes [2,4].

*Préparation 2 (P2).* La réaction de déshydratation peut être effectuée à tempé-

rature plus basse (220°C), sous la pression atmosphérique (Argon), dans un solvant tel que le cyclopentane ou le benzène. La quantité d'alumine dans le four à thermolyse est 4 à 6 fois plus faible que pour la préparation P1. La préparation P2 a été utilisée pour la synthèse du tétraméthyl-1,1,2,2 dihydro-1,2 disilicène [12].

**Préparation 3 (P3).** Dans le but d'éviter les problèmes de conditionnement de l'alumine [2b,4,12], nous avons transformé les alcools I et II en carbamates III et IV (Schéma 1) par chauffage, en présence d'une quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle, au reflux de l'heptane (16 h). Rdt. 98%.



SCHEMA 1

Diméthyl-1,1 phénylcarbamoyl-3 silacyclopentène-4 (III), F. 54°C; RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, réf. TMS): SiCH<sub>3</sub>,  $\delta$  0.15 ppm, s, 3H et 0.22, s, 3H; C(2)H, 1.07, m, 2H, centre de la partie AB d'un système ABX,  $J(AB)$  15 Hz,  $J(AX) \approx J(BX)$  6 Hz; C(4)H et C(5)H, 6.36, m, 2H, centre de la partie A'B' d'un système A'B'X,  $J(A'B')$  10 Hz,  $J(A'X) = J(B'X)$  2 Hz; C(3)H, 5.7, m, 1H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 7.2, m, 5H.

Diméthyl-1,1 phénylcarbamoyl-3-germacyclopentène-4 (IV), F 60°C; RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): GeCH<sub>3</sub>,  $\delta$  0.32 et 0.38 ppm; autres signaux voisins de ceux de III.

La pyrolyse d'un phénylcarbamate conduit à l'alcène par un processus classique de *cis*-élimination, avec formation d'aniline et de gaz carbonique [13]. Celle des dérivés III et IV, en solution dans le cyclopentane ou le benzène, effectuée sous courant d'argon à 310°C dans un four vertical contenant des billes de verre, fournit les métalloles V et VI recueillis dans un piège à carboglace, et identifiés immédiatement après réaction par RMN [2,4].

### Diméthyl-1,1 silole-fertricarbone (VII)

Le diméthyl-1,1 silole (V) est préparé indifféremment par l'une des méthodes précédentes à partir de 0.01 mole d'alcool I ou de carbamate III. Pour la synthèse de VII par les méthodes P2 et P3 le solvant utilisé ici est le benzène.

Le contenu du piège à azote liquide est ramené à température ambiante et versé dans un ballon contenant 3.64 g (0.01 mole) de Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, 20 cm<sup>3</sup> de benzène, et muni d'un réfrigérant vertical ainsi que d'un agitateur. Le ballon est plongé rapidement dans un bain-marie à 60°C. On observe un dégagement gazeux et la solution devient vert sombre. L'agitation, à la même température, est maintenue pendant 3 h. La solution est filtrée, le benzène chassé sous pression réduite (40 mmHg), et le résidu analysé par chromatographie sur colonne de gel de silice Merck-60 (éluant hexane/benzène 80/20). Deux produits principaux sont séparés, l'un (jaune) qui passe en tête, et un autre (vert foncé) qui passe en second. Celui-ci, peu abondant, est du fer dodécarbone provenant de la décomposition thermique de Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>. Le premier (liquide jaune, 1.5 g) est le diméthyl-1,1 silole-fer tricarbone (VII). Rdt. 60% par rapport au carbamate III (50% par rapport à l'alcool I). Trouvé: C, 43.26; H, 4.05. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>FeSi calc.: C, 43.22; H, 4.03%. RMN (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): SiCH<sub>3</sub> (*exo,endo*),  $\delta$  -0.28 ppm, s, 3 H, et 0.46, s, 3 H; protons éthyléniques: système AA'XX' donnant 2 massifs d'égale intensité (2 H), centrés à  $\delta$  1.43 (C(2)H, C(5)H) et à 5.08 ppm (C(3)H, C(4)H). Spectre de masse (70 eV, pics les plus intenses, *m/e* %): M<sup>+</sup>, 250 (15); [M - CO]<sup>+</sup>, 222 (26); [M - (CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 194 (32); [M - (CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 166 (100%). Spectre IR (liquide pur):  $\nu(\text{CO})$ , 2 max. vers 1980 (bande large, très intense), et 2060 cm<sup>-1</sup> (bande plus fine).

La même préparation effectuée par chauffage progressif de 20 à 60°C de la solution benzénique de silole I et de fer ennéacarbone conduit à un mélange (60/40) du complexe VII et de dimère du silole I, le tétraméthyl-5,5,10,10 disila-5,10 tricyclo[5.2.1]décadiène-3,8 (IX) [2b] difficilement séparables par chromatographie sur gel de silice. Ces deux composés sont dosés par RMN (<sup>1</sup>H) et par CPV (Colonne 20% SE 30/Chromosorb W 10' × 1/4", temp. 200°C); le complexe VII a un temps de rétention supérieur à celui du dimère IX.

### *Diméthyl-1,1 germole-fertricarbonyle (VIII)*

Selon la technique utilisée pour la préparation du complexe VII, à partir de 0.01 mole d'alcool II ou de carbamate IV on recueille, après séparation chromatographique sur gel de silice 1.61 g d'un liquide jaune (VIII). Rdt. 55%. Trouvé: C, 36.73; H, 3.50.  $C_9H_{10}O_3FeGe$  calc.: C, 36.69; H, 3.42% RMN (250 MHz,  $C_6D_6$ ):  $GeCH_3$  (*exo,endo*),  $\delta$  -0.14, s, 3H, et 0.58, s, 3H; protons éthyléniques (AA'XX'),  $\delta$  1.72 (C(2)H, C(5)H) et 5.22 (C(3)H, C(4)H). Spectre de masse (70 eV):  $M^+$  ( $^{74}Ge, ^{56}Fe$ ), 296 (21);  $[M - CO]^+$ , 268 (51);  $[M - (CO)_2]^+$ , 240 (73);  $[M - (CO)_3]^+$ , 212 (100%); 196 (54); 181 (38). Spectre IR (liquide pur):  $\nu(CO)$ , 2 max. vers 1980 (bande large très intense), et  $2050\text{ cm}^{-1}$  (bande plus fine).

Contrairement au cas du complexe VII, la réaction effectuée par chauffage progressif de 20 à 60°C de la solution benzénique VI +  $Fe_2(CO)_9$  donne exclusivement le complexe VIII exempt de dimère X.

### *Essais de réaction des métalloles V et VI avec $W(CO)_6$*

Le diméthyldivinylsilane réagit avec le tungstènehexacarbonyle pour conduire au complexe  $(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2W(CO)_4$  [14]. Les essais de réaction de  $W(CO)_6$  avec V et VI ont été menés comme ci-dessus ( $C_6H_6$ , 60°C). Dans les deux cas, il s'est formé exclusivement les dimères IX et X isolés après filtration, puis élution sur colonne de gel de silice. Le dimère germanié X, qui n'avait pas été décrit lors de la synthèse du diméthyl-1,1 germole [4], présente un spectre de RMN (solvant  $C_6D_6$ ) tout à fait analogue à celui de l'isologue silicié IX [2]:  $GeCH_3$  indifférenciés  $\delta$  0.27–0.32 ppm, 12 H; C(6)H, 1.86 et 1.87 (2 doublets,  $J$  9 Hz), 1H; C(1)H et C(7)H, 2.13, m, 2H; C(2)H, 3.66, 1H; C(3,4,8,9)H, 5.86–6.60, 4H. Spectre de masse (70 eV):  $M^+$  310 (Les différents pics  $M^+$  apparaissent entre 304 et 316 dans les rapports correspondants à la distribution du mélange isotopique caractéristique d'un composé digermanié).

### *Discussion*

Les résultats de l'analyse spectrale des complexes VII et VIII sont tout à fait en accord avec les formules proposées.

Le très fort blindage des protons éthyléniques en  $\alpha$  des atomes Si ou Ge en RMN ( $^1H$ ), contrairement aux protons  $\beta$ , par rapport aux mêmes protons dans les métalloles monomères V et VI [2,4,15] est aussi caractéristique des complexes- $\pi$  des phospholes [1] et des thiophènes [16].

La fragmentation en spectrométrie de masse avec perte successive des trois ligands carbonyles est identique à celle des complexes- $\pi$  tricarbonylés du fer dans le cas des métalloles C-phénylés [7–11] et des silacyclohexadiènes-2,4 [17].

Une discussion détaillée de ces spectres sera abordée dans un mémoire ultérieur.

Nos travaux se poursuivent par la synthèse de nouveaux complexes- $\pi$  des métalloles IVB C-non substitués, par l'étude de leurs propriétés, ainsi que par la recherche d'entités aromatiques dérivées et stables.

**Remerciements.** Nous remercions vivement le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière, les Professeurs Joyce Y. Corey (Missouri University) et P. Mazerolles pour leurs précieux conseils, ainsi que le Dr. G. Manuel qui a préparé un échantillon de diméthyl-1,1 germacyclopentène-3.

## Bibliographie

- 1 F. Mathey, *Topics in Phosphorus Chem.*, 10 (1980) 1, et réf. cit.
- 2 (a) A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) C25; (b) 216 (1981) 321.
- 3 G.T. Burns et T.J. Barton, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C25.
- 4 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) C33.
- 5 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac et P. Mazerolles, *Nouveau J. Chim.*, 6 (1982) 67.
- 6 (a) J.C. Brunet, B. Résibois et J. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3424; (b) B. Résibois et J.C. Brunet, *Ann. Chim.*, 5 (1970) 199.
- 7 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 167.
- 8 (a) H. Sakurai et J. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) C10; (b) H. Sakurai, J. Hayashi et T. Kobayashi, *ibid.*, 110 (1976) 303.
- 9 E.W. Abel, T. Blackmore et R.J. Whitley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 23 (1976) 2484.
- 10 (a) P. Jutzi et A. Karl, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 57; (b) 214 (1981) 289.
- 11 P. Jutzi, A. Karl et C. Burschka, *J. Organometal. Chem.*, 215 (1981) 27.
- 12 A. Laporterie, M. Joanny, H. Iloughmane et J. Dubac, *Nouveau J. Chim.*, sous presse.
- 13 (a) F. Straus et L. Lemmel, *Ber.*, 54 (1921) 25; (b) G.L. Connor et H.R. Nace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2118; (c) C.H. De Puy et R.W. King, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 431; (d) H.R. Nace, *Org. React.*, 12 (1962) 57.
- 14 T.A. Manuel et F.G.A. Stone, *Chem. Ind.*, (1960) 231.
- 15 Comme il s'agit des premiers complexes C-non substitués de métalloles du groupe IVB, cette caractéristique spectrale n'avait pu encore être rapportée dans ce type de dérivés.
- 16 C. Segard, B.P. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 59.
- 17 Yu.S. Nekrasov, O.B. Afanasova, Yu.N. Sukharev, G.A. Nurgalieva, N.G. Komalenkova et E.A. Chernyshev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1981) 2243.