

## Preliminary communication

### Synthèse de disila-1,2 (et digerma-1,2) cyclohexènes-4

P. MAZEROLLES, M. JOANNY et G. TOURROU

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

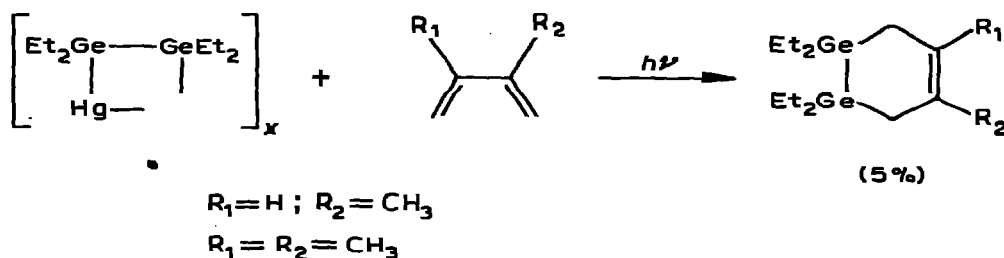
(Reçu le 18 juillet 1973)

#### SUMMARY

Lithium reacts rapidly with 1,2-dichloro-disilanes, digermanes and conjugated dienes in a solvent of Et<sub>2</sub>O/THF(5/1) to give 1,2-disila-, and 1,2-digerma-4-cyclohexenes in good yield.

Dans le cadre de notre étude sur les dérivés cycliques à liaison Si-Si et Ge-Ge<sup>1,2</sup>, nous avons envisagé la synthèse de disila-1,2 (et digerma-1,2) cyclohexènes-4. À notre connaissance les dérivés digermaniés de ce type n'ont pas été décrits; les dérivés disiliciés isologues ont été peu étudiés: le tétrafluoro-1,1,2,2-disila-1,2 cyclohexène-4 a été isolé récemment avec un faible rendement par Thompson et coll. dans l'action du difluorosilylène sur le butadiène à -196°. Ces auteurs ont également noté la formation de dérivés disilacycléniques par action de F<sub>2</sub>Si sur des carbures acétyléniques<sup>4, 5, 6</sup>. De son côté Peddle a obtenu le tétraméthyl-1,1,2,2 diphenyl-3,6 disila-1,2 cyclohexène-4 par action du biradical Me<sub>2</sub>Si-SiMe<sub>2</sub> sur le diphenylbutadiène<sup>7</sup>.

Nous pouvons rapprocher l'action de ces diradicaux sur les diènes conjugués de la décomposition photochimique que nous avons observée sur un dérivé mercurique digermanié:

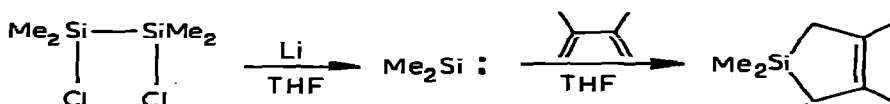


Weyenberg<sup>8</sup> ayant montré que dans un solvant approprié, le triméthylchlorosilane peut donner une addition 1-4 *cis* sur un diène conjugué en présence d'un métal alcalin, nous avons étendu cette réaction à des dérivés disiliciés (et digermaniés) dichlorés-1,2 et recherché les conditions expérimentales permettant d'obtenir le dérivé disilicié (et digermanié) cyclohexénique avec un rendement optimum.

Nous avons étudié l'action du tétraméthyl-1,1,2,2 dichloro-1,2 disilane sur le diméthylbutadiène en présence de lithium au sein de différents solvants. Dans tous les cas le mélange des réactifs était agité magnétiquement 12 h à 20° sous atmosphère d'argon, les produits de la réaction analysés après filtration du chlorure de lithium et éventuellement du métal non attaqué.

Dans l'éther le lithium est attaqué lentement. A la distillation on isole une faible fraction (< 10%) du dérivé disilacyclohexénique attendu, la fraction principale étant constituée par des polymères.

Dans le tétrahydrofurane la réaction est très différente; le lithium devient jaune orangé et s'attaque rapidement de façon exothermique. À la distillation on recueille, à côté de polymères, une fraction légère renfermant très peu de disilacyclohexène (< 5%) et une quantité appréciable de monosilacyclopentène résultant de la coupure de la liaison Si-Si et de la fixation ultérieure sur le diène du silylène formé:



Dans le diméthoxyéthane l'attaque du lithium est rapide; le dérivé disilicié attendu est caractérisé avec un faible rendement.

Dans un mélange éther-tétrahydrofurane la réaction varie considérablement en fonction des pourcentages respectifs de ces deux solvants; le rendement optimum (50%) est atteint pour un rapport Et<sub>2</sub>O/THF (5/1) et décroît rapidement de part et d'autre de cette valeur. Cette réaction a été généralisée à d'autres diènes (butadiène, isoprène) et appliquée également aux isologues germaniés. Les constantes physiques des nouveaux produits obtenus sont consignées dans le Tableau 1. Les résultats d'analyse et les données spectrométriques (IR et RMN) sont en accord avec les structures proposées.

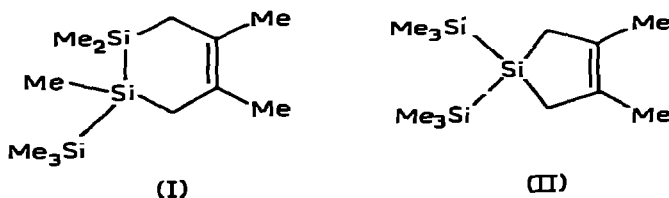
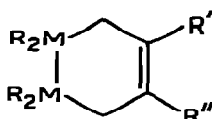


TABLEAU 1

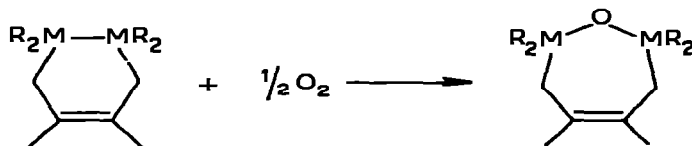
CONSTANTES PHYSIQUES DE



M	R	R'	R''	Eb(°C/mmHg)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Rdr. (%)
Si	Me	H	Me	75/16	1.4877	0.8489	45
Si	Me	Me	Me	81/10	1.4915	0.8585	50
Ge	Et	H	H	106/0.5	1.5316	1.2082	30
Ge	Et	H	Me	132/4	1.5265	1.1922	45
Ge	Et	Me	Me	116/0.8	1.5175	1.1871	50

Nous avons appliqué ce type de cyclisation à l'hexaméthyl-1,1,2,2,3,3 dichloro-1,3 trisilane dans le mélange Et<sub>2</sub>O/THF (5/1). Le lithium est entièrement consommé et l'on obtient avec un rendement de 30% un mélange de trisilanes cycléniques isomères (Eb. = 59°/0.01 mm) constitué essentiellement par les dérivés ramifiés I et II, dont les structures ont été déterminées par spectrométrie de masse.

Les disila-1,2 (et digerma-1,2) cyclohexènes-4 sont des composés très réactifs, s'oxydant comme les disilacyclobutènes<sup>9</sup> et l'octaméthylcyclotétrasilane<sup>10</sup> au contact de l'air à la température ambiante:



L'étude chimique de ces dérivés et l'extension de ce mode de cyclisation à d'autres types de systèmes conjugués seront développées dans un prochain mémoire.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. Seyferth, H.M. Shih, P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 371.
- 2 P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 227.
- 3 J.C. Thompson et J.L. Margrave, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 913.
- 4 C.S. Liu, J.L. Margrave, J.C. Thompson et P.L. Tirnms, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 459.
- 5 C.S. Liu et J.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1100.
- 6 C.S. Liu, J.L. Margrave et J.C. Thompson, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 465.
- 7 D.N. Roark et G.J.D. Peddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5837.
- 8 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
- 9 W.H. Atwell et J.G. Uhlmann, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) C21.
- 10 M. Ishikawa et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 325.