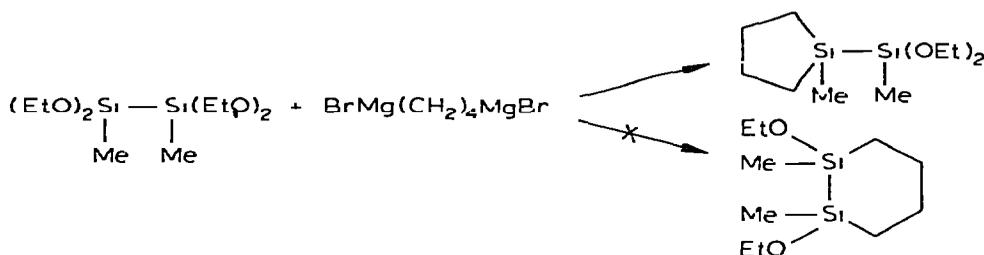




Il faut noter cependant que la structure A est défavorisée; en effet dans l'action du dimagnésien du dibromo-1,4 butane sur le tétraéthoxy-1,1,2,2 diméthyl-1,2 disilane, Tamao et al. [2] ont observé la formation exclusive de structures silacyclopentaniques.



## Résultats et discussion

Nous avons fait réagir le dimagnésien du dibromo-1,4 butane sur une solution diluée d'hexachlorodisilane dans le benzène. Dans ces conditions, il se forme peu de polymères. On obtient essentiellement un produit distillant à  $103^{\circ}/0.2$  mm dont l'analyse correspond à la formule  $C_{12}H_{24}Si_2$ .

Le spectre infra-rouge présente à  $1075$  et  $1025\text{ cm}^{-1}$  les bandes intenses caractéristiques des structures silacyclopentaniques [3].

Le spectre de RMN à  $60\text{ MHz}$  (Fig. 1a) est constitué par deux massifs d'intensité égale centrés à  $0.7$  et  $1.5 \times 10^{-6}$ , relatifs aux groupements méthylènes situés respectivement en  $\alpha$  et en  $\beta$  des atomes de silicium. Ce spectre présente de grandes analogies avec celui du disila-1,6 propellane[4.4.4], [4].

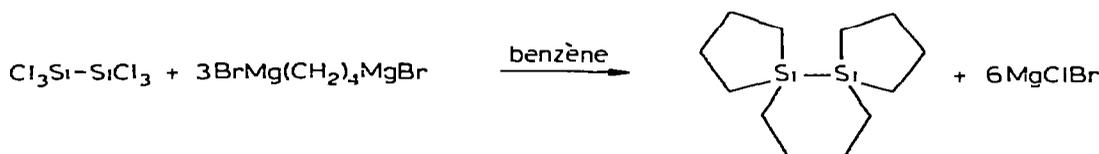
Néanmoins, une étude RMN à  $250\text{ MHz}$ , réalisée au Mellon Institute à Pittsburgh [6] permet d'établir la structure de ce composé (Fig. 1b). La présence de deux massifs dans la partie A du spectre conduit à éliminer la structure disila-1,6 propellane[4.4.4] au profit du disila-5,6 bispiro[4.0.4.4] tétradécane.

Les attributions sont simples: la partie A correspond aux protons  $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_4$ , la partie B correspond aux protons  $H_3$  et  $H_5$ .

Une expérience de découplage lève toute ambiguïté (Fig. 1c). L'irradiation de la partie B simplifie considérablement la partie A qui se compose alors d'un singulet et de deux doublets: le singulet correspond aux 4 protons  $H_4$  qui sont équivalents, les protons  $H_1$  et  $H_2$  n'étant pas équivalents donnent chacun un doublet avec une constante de couplage  $J(H_1, H_2)$   $13\text{ Hz}$ .

La spectrométrie de masse permet d'apporter quelques précisions sur la structure: le pic moléculaire, très important, apparaît à  $m/e$  224; on observe également à  $196$ ,  $168$ ,  $140$ ,  $112$ ,  $84$  et  $56$  les pics correspondant aux départs successifs de groupements  $C_2H_4$ .

Il est donc probable que l'action du dimagnésien du dibromo-1,4 butane sur l'hexachlorodisilane conduit à la formation du disila-5,6 bispiro[4.0.4.4]-tétradécane:



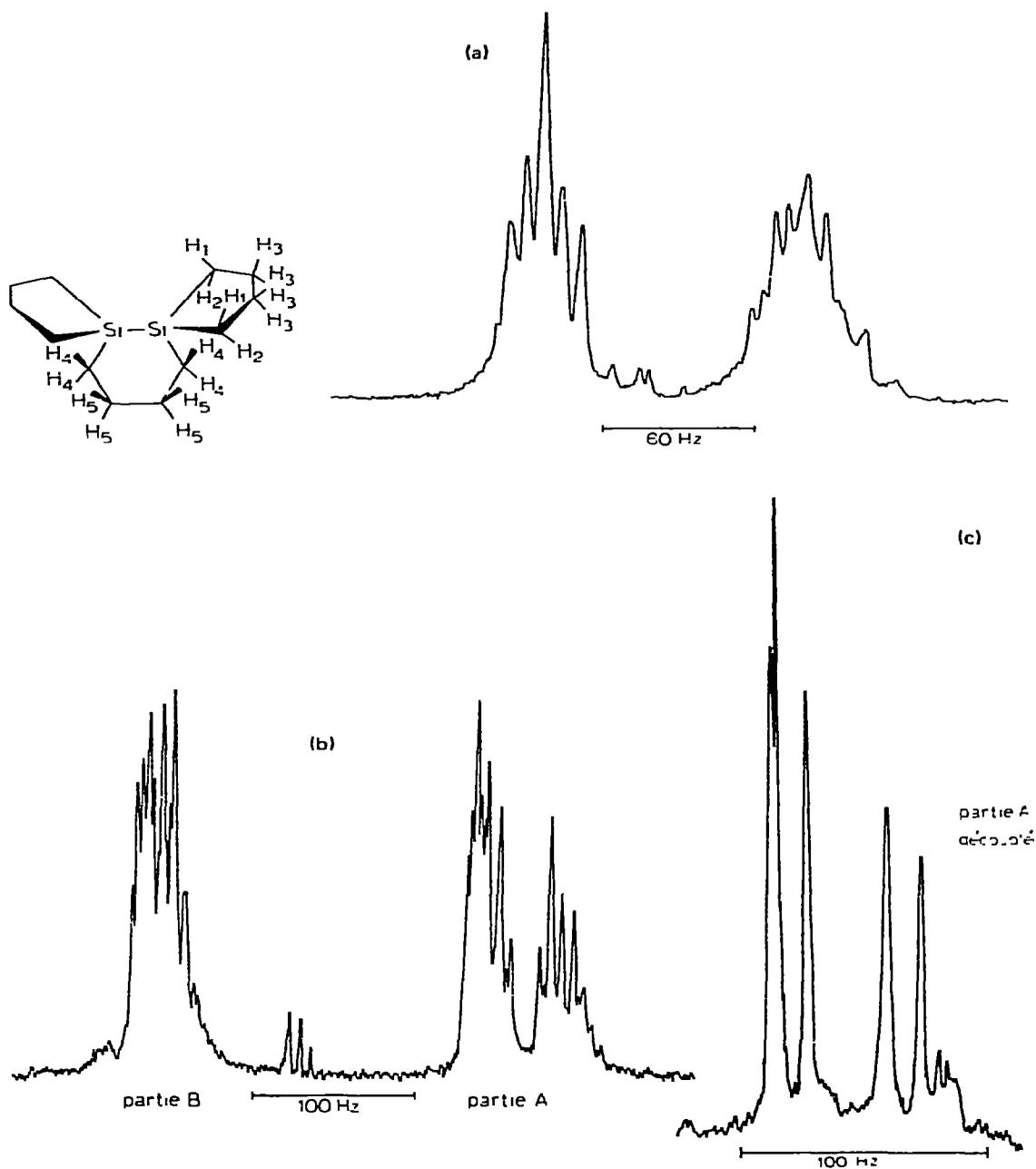
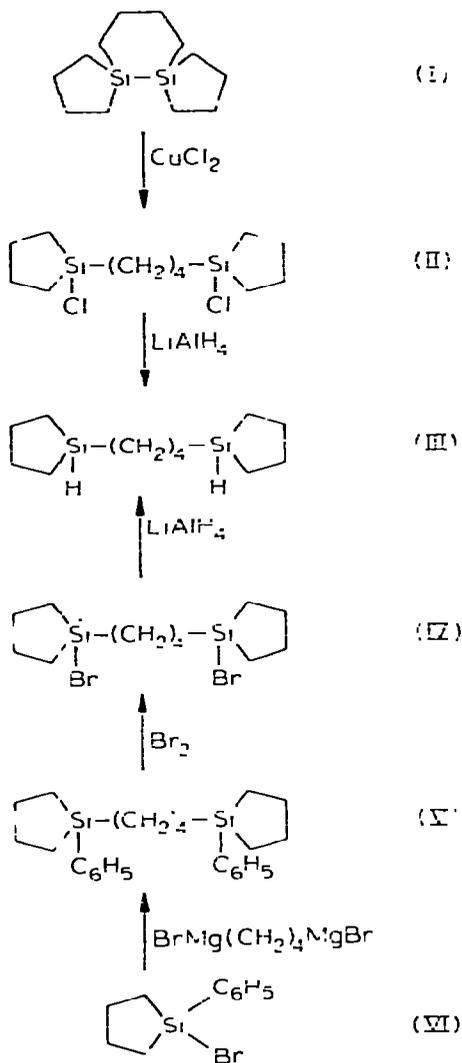


Fig. 1. Spectres RMN du disila-5,6 bispiro[4.0.4]tetradecane: (a) à 60 MHz, (b) à 250 MHz, (c) partie A du spectre découplée.

### Identification de la structure de I par voie chimique

En vue de confirmer la structure du dérivé tricyclique, nous avons réalisé les synthèses indiquées dans le Schéma 1.

Schéma 1.



L'ouverture de la liaison Si-Si du dérivé I par  $\text{CuCl}_2$  dans le diglyme [5] suivie d'une réduction par  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther du chlorosilane formé, conduit au bis(silacyclopentyle)-1,4 butane (III). Ce dérivé a été obtenu par ailleurs, par action du bromophénylsilacyclopentane sur le dimagnésien du dibromo-1,4 butane, clivage des groupements phényles par le brome et réduction par  $\text{LiAlH}_4$ .

Les dérivés III obtenus par ces deux voies différentes ont des constantes physiques identiques; leurs spectres IR, qui sont superposables, présentent outre la bande  $\nu(\text{Si-H})$  à  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , les bandes à  $1075$  et  $1020-1030 \text{ cm}^{-1}$  (doublet) caractéristiques des silacyclopentanes.

### Partie expérimentale

#### Disila-5,6 bispiro[4.0.4.4] tétradécane (I)

Dans un réacteur de 2 litres muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant

et d'un agitateur, on introduit 50 g d'hexachlorodisilane (0.19 mole) dans 500 ml de benzène sec. A cette solution portée au reflux on additionne très lentement sous courant d'azote, un excès (0.5 mole) de dimagnésien du dibromo-1,4 butane en solution benzénique. On observe un précipité immédiat d'halogénure de magnésium. Le reflux et l'agitation sont maintenus pendant 3 heures. La solution est ensuite hydrolysée, puis extraite à l'éther. A la distillation on obtient: 19.21 g de dérivé I. Rdt. 47%. Eb. 103°/0.2 mm Hg. Après purification par chromatographie préparative en phase gazeuse, (colonne 5', 3/8", 15% SE30 Chromosorb W 30/60) le dérivé I a les constantes physiques suivantes:  $n_D^{20}$  1.5359;  $d_4^{20}$  0.9642. (Trouvé: C, 64.35; H, 10.91.  $C_{12}H_{24}Si_2$  calc.: C, 64.20; H, 10.77%.)

#### *Bis(silacyclopentyl)-1,4 butane (III)*

Dans un ballon de 200 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant, on chauffe à 100°: 6.89 g (0.03 mole) de I chromatographiquement pur, 8.25 g (0.06 mole) de CuCl<sub>2</sub> anhydre dans 15 g de diglyme. On note la formation rapide de chlorure cuivreux. Le chlorosilane II formé est extrait à l'éther et traité par 2.5 g d'hydrure de lithium-aluminium. Après hydrolyse de l'excès de LiAlH<sub>4</sub> et traitements habituels, on obtient à la distillation 6.24 g (0.028 mol) de dérivé III. Rdt. 90%: Eb. 117°/1.5 mm Hg;  $n_D^{20}$  1.4931;  $d_4^{20}$  0.8963. (Trouvé: C, 63.47; H, 11.79.  $C_{12}H_{26}Si_2$  calc.: C, 63.63; H, 11.57%.) Spectre IR: bande intense  $\nu$ (Si-H) à 2120 cm<sup>-1</sup>.

#### *Bis(phénylsilacyclopentyl)-1,4 butane (V)*

On ajoute en 2 heures, sous agitation, une solution benzénique de dimagnésien du dibromo-1,4 butane (0.25 mole) à 21.54 g (0.09 mole) de phénylbromosilacyclopentane en solution dans 500 cm<sup>3</sup> de benzène. Après deux heures de reflux le mélange est hydrolysé, la phase organique extraite à l'éther et distillée. On recueille 9.01 g de V. Rdt. 54%; Eb. 190°/0.04 mm Hg;  $n_D^{20}$  1.5554;  $d_4^{20}$  1.0035. (Trouvé: C, 75.97; H, 9.30.  $C_{24}H_{34}Si_2$  calc.: C, 76.12; H, 9.05%.)

#### *Bis(bromosilacyclopentyl)-1,4 butane (IV)*

A une solution refroidie à 0° de 6.21 g (0.016 mole) de V dans 100 cm<sup>3</sup> de bromure d'éthyle on ajoute sous agitation 5.241 g (0.065 mole) de brome en solution dans 50 cm<sup>3</sup> de bromure d'éthyle. Après décoloration du mélange (3 jours) les solvants sont chassés sous vide. Le résidu (5.67 g) est essentiellement formé de dérivé dibromé IV.

#### *Réduction du dérivé IV*

La réduction du résidu IV par 3 g de LiAlH<sub>4</sub> dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther conduit, après hydrolyse et traitements habituels, à 1.86 g de III. Rdt. 50% à partir de V. Eb. 84°/0.02 mm;  $n_D^{20}$  1.4932;  $d_4^{20}$  0.8973. Ces constantes physiques sont identiques à celle du composé décrit précédemment. Les spectres IR de ce dérivé et celui de dérivé III sont superposables.

#### **Bibliographie**

- 2 K. Tamao et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 17 et 35.
- 3 N.S. Nametkin, V.D. Oppengeun, V.I. Zav'yalov, K.S. Pushchevaya et V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 1547.
- 4 K. Tamao et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 169.
- 5 R. Calas, E. Fraunnet et Y. Dentone, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **259** (1964) 3777.
- 6 J. Dadok, R.F. Sprecher, A.A. Bothner By et T.A. Link, 11th Experimental NMR conference, Mellon Institute, Pittsburgh, 1970.