

Preliminary communication

Passage des β aux α -silacyclopentènes

G. MANUEL, P. MAZEROLLES et J.M. DARBON

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

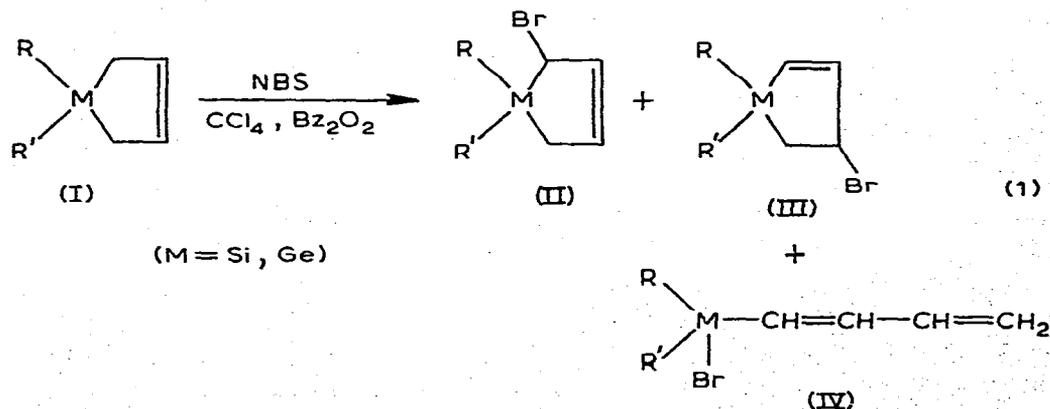
(Reçu le 18 juillet 1973)

SUMMARY

1,1-Diphenyl-1-silacyclo-2-pentene is synthesized in a yield of 50% by bromination by *N*-bromosuccinimide and reduction by lithium aluminium hydride of the corresponding 1-silacyclo-3-pentene. The heteroatom (silicon or germanium) and its substituents determine the yield of the 2-pentene compound.

Les β -sila- et β -germacyclopentènes sont plus facilement accessibles¹⁻⁵ que les cycles α -éthyléniques correspondants^{3, 6-9}. Le passage de la série β à la série α -cyclénique peut donc constituer une méthode de synthèse avantageuse.

Nous avons obtenu des résultats dans ce domaine en étudiant les produits de la réaction de la *N*-bromosuccinimide (NBS) sur les cycles du type (I). La réaction (1) a lieu au reflux du solvant et conduit, suivant M et R,R', à des composés cycliques des types (II) et (III) ou au diène linéaire du type (IV):



Les proportions relatives de ces différents produits ont été évaluées par spectrométrie de RMN et figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Cycle de départ (I)			II (%)	III (%)	IV (%)
M	R	R'			
Si	Me	Me	35	65	0
Si	Ph	Me	25	75	0
Si	Ph	CH ₂ =CH	0	100	0
Si	Ph	Ph	0	100	0
Ge	Me	Me	0	0	100
Ge	Ph	Ph	40	60	0

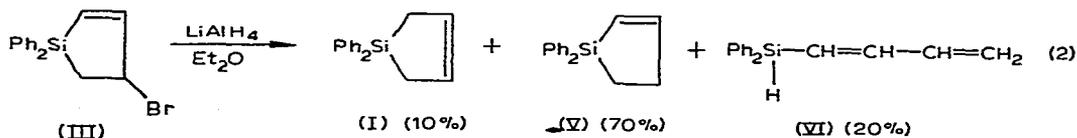
De l'examen de ce tableau, il ressort que la réaction (1) est sous l'étroite dépendance de l'hétéroatome Si ou Ge et de ses substituants R et R' :

Pour M = Si, R = R' = Ph et R = Ph, R' = CH=CH₂, la réaction (1) conduit de manière univoque au cycle de type (III), caractérisé en spectrographie IR et de RMN (voir Tableau 2).

La réaction (1) conduit au cycles (II) et (III) pour M= Si; R = R'= Me; R = Ph, R' = Me et pour M = Ge; R = R' = Ph. Nous identifions le cycle (II) en IR ($\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1600–1605 cm^{-1}) et en RMN (multiplet dû au proton CHBr, centré vers 4.0×10^{-6}).

Pour M = Ge, R = R' = Me, nous caractérisons par voie spectrale les dérivés (II) et (IV). Mais le mélange obtenu évolue rapidement vers la seule forme linéaire (IV). La distillation accélère encore ce processus. Ce dernier résultat, qui semble en opposition avec les travaux récents de Scibelli et Curtis¹⁰, permet de souligner la grande différence de comportement entre dérivés isologues du silicium et du germanium.

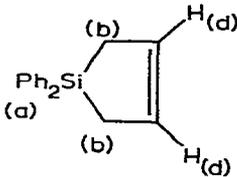
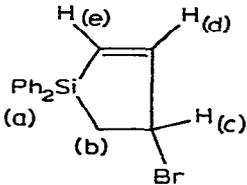
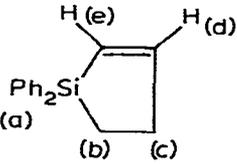
Nous avons abordé l'étude des propriétés chimiques des composés formés dans la réaction (1). Nous décrirons plus particulièrement la réaction de réduction du diphényl-1,1 bromo-4 sila-1 cyclopentène-2 (III) par l'alanate de lithium qui permet d'accéder aux α -silacyclopentènes:



Les trois composés isomères (I), (V) et (VI) obtenus au terme de la réaction (2) sont inséparables par distillation fractionnée. Pour isoler le composé (V) de ce mélange, nous réalisons d'abord l'addition du composé (VI) à liaison Si-H, sur une oléfine (octène-1). La réaction a lieu à 50° en présence de catalyseur de Speier¹¹ et permet, après distillation, d'isoler les cycles (I) et (V). Le distillat, dosé en RMN, est alors traité par

une solution titrée de brome dans CCl_4 à -20° . Dans ces conditions, le composé (I) est sélectivement consommé au terme d'une réaction d'addition étudiée par ailleurs^{1,2}. Cette réaction compétitive illustre la grande différence de réactivité entre liaisons éthyléniques intracycliques situées en α ou en β de l'hétéroatome. Une nouvelle distillation permet d'isoler, à l'état pur, le diphenyl-1,1 sila-1 cyclopentène-2 (V). Rdt. } global: 50%; Éb. $124^\circ/0.1$ mm; n_D^{20} 1.5945. Les caractéristiques spectrales (IR, RMN) des diphenylsilacyclopentènes figurent dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

	IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})	RMN ($\delta \times 10^6$; CCl_4 ; TMS)				
		H_a	H_b	H_c	H_d	H_e
	1610	7.1-7.6 (m)	1.8 (d)	—	6.0 (t)	—
	1555	7.1-7.7 (m)	1.9 (m)	5.0 (m)	7.0 (2xd)	6.2 (2xd)
	1560	7.1-7.7 (m)	1.2 (m)	2.6 (m)	7.0 (2xt)	6.2 (2xt)

^a (m), multiplet; (d), doublet; (t), triplet.

Nous nous proposons d'étendre ces premiers résultats à d'autres dérivés cycliques du silicium et du germanium en vue d'effectuer une étude comparative des propriétés chimiques des α - et β -sila- et germacyclopentènes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 83 (1968) 1975.
- 2 J. Dunogues, R. Calas, J. Dedier et F. Pisciotti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 3 G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 5.

- 4 P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1966) 327.
- 5 P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 269 (1969) 1553.
- 6 V.F. Mironov et V.V. Nepomnina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1959) 1231.
- 7 R. Fessenden et F.J. Freenor, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2003.
- 8 R.A. Benkeser, Y. Nagai, J.L. Noe, R.F. Cunico et P.H. Gund, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2446.
- 9 G. Manuel, *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques*, no. 390, A O 4544 (1970).
- 10 J.V. Scibelli et M.D. Curtis, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 317.
- 11 J.L. Speier, J.A. Webster et G.H. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 974.
- 12 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.