

Preliminary communication

OXAMETALLOCYCLOALCANES ET CYCLOALCENES

VIII*. NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX ETHERS CYCLIQUES SILICIÉS ET GERMANIÉS A CINQ CHAINONS

J. BARRAU, M. MASSOL et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(Reçu le 16 mars 1974)

Summary

A new preparation of oxagerma- and oxasila-cyclopentanes or -pentenes by exchange reactions between the corresponding oxastannacyclopentanes or -pentenes and dihalodiorganogermanes and -silanes is described.

Au cours de nos précédents travaux nous avons synthétisé de nombreux sila-, germa- ou stanna-2-oxa-1-cyclopentanes et -pentènes et étudié leur structure et certains aspects de leur réactivité [1—8].

Les composés de l'étain se différencient nettement des composés du silicium ou du germanium par une plus grande labilité des liaisons Sn—C et des liaisons Sn—O très sensibles aux réactifs polaires [9]. Nous avons voulu mettre à profit ces deux propriétés dans des réactions d'échange entre des oxastannacyclopentanes et -pentènes et des dichlorures d'éléments du groupe IVB R_2MCl_2 ($M = Si, Ge$), réactions qui constituent une voie d'accès originale aux oxagerma- et -sila-cyclopentanes et -pentènes correspondants.

Par clivage du chaînon Sn—O par une liaison M—Cl les hétérocycles stanniques conduisent dans un premier stade aux γ -silyloxy- ou γ -germyloxy-chlorostannanes correspondants.





Dans tous les cas ces dérivés peuvent être isolés par distillation sous pression réduite à température peu élevée. Par contre ils subissent à température plus élevée ($> 130^\circ C$; distillation fractionnée à pression atmosphérique) une cyclisation par scission de la liaison Sn—C avec formation des oxametalloalcanes et cycloalcènes correspondants et de dibutyldichloroétain Bu_2SnCl_2 (Tableau 1).

Dans le cas du germanium le rendement moyen est de l'ordre de 50%. La faible énergie de la liaison Sn—C ($E(Et_4Sn) 46.1$ kcal/mole [9]) peut expliquer la

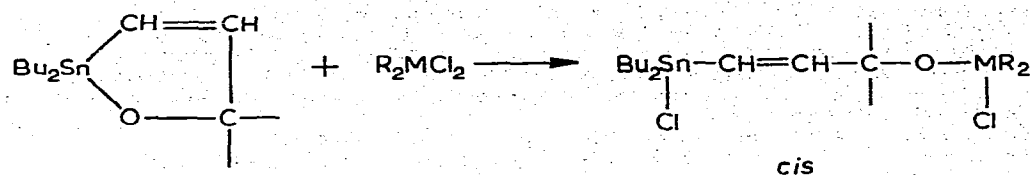
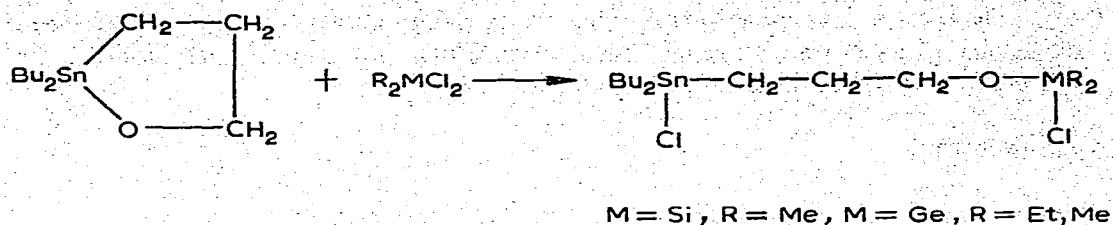
*Partie VII cf. réf. 1.

TABLEAU I

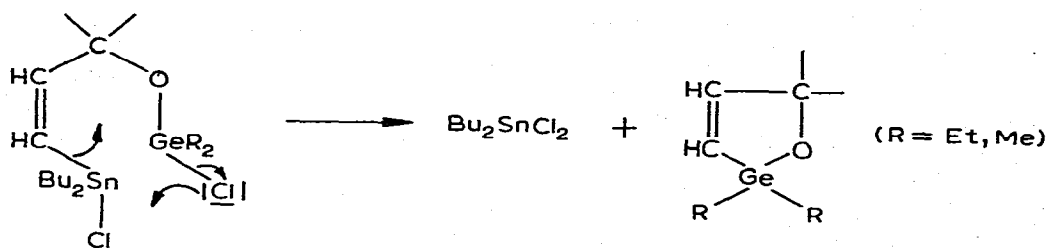
PRODUITS OBTENUS PAR REACTIONS D'ECHANGE ENTRE OXAGERMA- ET OXASILA-CYCLOPENTANES ET PENTENES ET DIHALOGENODI-ORGANOGERMANES ET -SILANES

| Dérivés linéaires | Cycles obtenus après échange total | | | |
|--|------------------------------------|------------|------------|--|
| | Eb. (° C/mm Hg) | n_D^{20} | d_4^{20} | |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}_2\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OGeEt}_2 \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{Cl} \end{array}$ | — | 1.5215 | 1.33376 |  [2] |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}_2\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OGeMe}_2 \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{Cl} \end{array}$ | 124/0.04 | 1.5238 | 1.3676 |  Eb. 182° C, n_D^{20} 1.4609 ^a |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}_2\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{GeEt}_2 \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{Cl} \end{array}$ | 131/0.04 | 1.5250 | 1.3702 |  [2] |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_2 \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{Cl} \end{array}$ | 125/0.1 | 1.5066 | 1.2492 |  [8, 10, 11] |

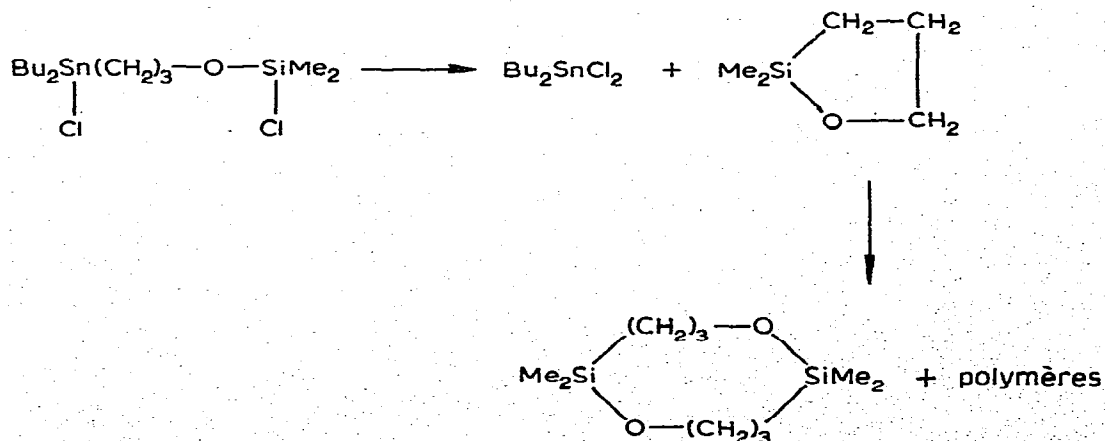
^a Caractéristiques IR et RMN: $\delta(\text{H}_3)$ 6.59 (d); $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 1.28 (s); $\delta(\text{H}_4)$ 5.88 (d) 5.88 (d) ppm. $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} . $J(\text{H}^3-\text{H}^4)$ 9.5 Hz.



deuxième scission par la liaison Ge—Cl, qui est apparemment intramoléculaire. Un transfert cyclique à quatre centres, facilité par le caractère très électrophile de l'atome d'étain et la possibilité d'une coordination initiale entre les doublets *p* de l'atome de chlore et les orbitales 5*d* de l'étain est probable.



Dans le cas des chlorosilanes à liaison Si—Cl très polarisée, cette même réaction a lieu également. Mais le rendement en cycle est plus faible (20%) en raison semble-t-il de la tendance à la polymérisation très prononcée du cycle silicié [7–10].



Diverses autres réactions d'échange de même type à partir de dihalogénures carbonés, phosphorés, arséniés, borés ou soufrés sont actuellement à l'étude et seront développées dans un prochain mémoire.

Bibliographie

- 1 J. Barrau, M. Massol et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **92** (1973) 321.
- 2 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Heterocycl. Chem.*, **7** (1970) 783.
- 3 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 81.
- 4 A. Marchand, M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) 175.
- 5 M. Massol, J. Satgé et B. Bouysières, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, **3** (1973) 1.
- 6 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, (1974) sous presse.
- 7 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, (1974) sous presse.
- 8 M. Massol, J. Barrau, J. Satgé et B. Bouysières, *J. Organometal. Chem.*, (1974) sous presse.
- 9 E.A.B. Ebsworth, in A.C. MacDiarmid (ed.), *Organometallic compounds of the Group IV elements, Part I*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 10 W.H. Knoth Jr. et R.V. Lindsey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 4166.
- 11 V.F. Mironov, N.S. Fedotov et V.L. Kozlikov, *Khim. Geterosikl. Soed.*, **2** (1968) 354.