

α - ET β -SILACYCLOPENTANOLS

GEORGES MANUEL, PIERRE MAZEROLLES ET JEAN-CLAUDE FLORENCE

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse (France)

(Reçu le 3 février 1971)

SUMMARY

1,1-Dimethyl-1-silacyclopentan-3-ols are synthesised by hydroboration—oxidation or epoxidation—reduction of the corresponding silacyclopent-3-enes. In acidic media, β -silacyclopentanol give ring opening reactions. Secondary sila- β -alcohols are rearranged by Raney nickel on warming to give 1-oxa-2-sila-cyclopentanes. Thermal dehydration of tertiary β -alcohols gives a mixture of cyclenic isomers from which α -silacyclopentanol can be prepared.

Silacyclopentane-3,4-diols are obtainable from the acidic cleavage of the epoxidic ring of oxasilabicyclohexanes.

RÉSUMÉ

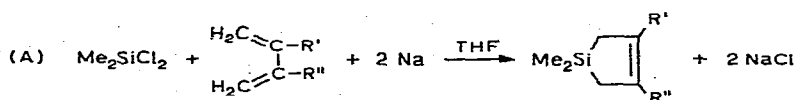
Nous avons obtenu les diméthyl-1,1 silacyclopentanol-3 à partir des silacyclopentènes-3 correspondants soit par hydroboration—oxydation, soit par époxidation—réduction de la double liaison éthylénique intracyclique. Les β -silacyclopentanol ainsi préparés donnent lieu en milieu acide, à des réactions d'ouverture de cycle. Traités à chaud par le nickel de Raney, les β -alcools secondaires siliciés se transposent en oxa-1 sila-2 cyclopentanes. La déshydratation thermique des β -alcools tertiaires conduit à un mélange d'isomères cycléniques, à partir duquel il est possible d'accéder aux α -silacyclopentanol. L'ouverture acide des oxasilabicyclohexanes conduit aux silacyclopentane-3,4-diols.

INTRODUCTION

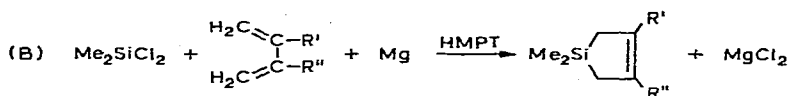
En vue de comparer les propriétés chimiques des germacyclopentanol^{10,11} à celles de leurs isologues siliciés, nous avons étendu nos recherches aux silacyclopentanol issus des silacyclopentènes.

SYNTHÈSES DES SILACYCLOPENTÈNES-3

Les silacyclopentanol étudiés ont été préparés à partir des silacyclopentènes-3 correspondants. Les composés cycléniques, substitués par un ou deux groupements méthyles, ont été synthétisés soit en faisant réagir le diméthyl-dichlorosilane sur le diène conjugué approprié en présence de sodium dans le tétrahydrofurane^{1,2}:



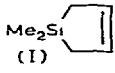
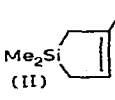
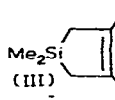
soit en opérant dans l'hexaméthylphosphorotriamide en présence de magnésium³:



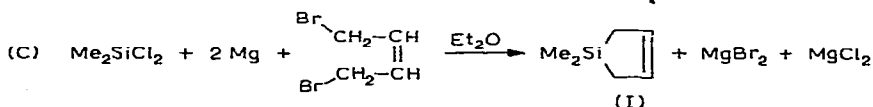
Ces deux procédés donnent des rendements convenables pour le composé (III) issu du diméthylbutadiène ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$). Pour le composé issu de l'isoprène ($\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R}'' = \text{H}$), nous avons modifié les conditions expérimentales proposées par Weyenberg *et al.*¹ et obtenu le cycle (II) avec un rendement de 32%.

TABLEAU 1

SYNTHÈSE DES DIMÉTHYL-1,1 SILACYCLOPENTÈNES-3: RENDEMENTS (%) COMPARÉS

Méthode utilisée	 (I)	 (II)	 (III)
(A)		32	41
(B)	20		40
(C)	60		

Pour préparer le cycle (I) non substitué ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$) avec un rendement satisfaisant, nous avons été amenés à effectuer la condensation magnésienne du *cis* dibromo-1,4 butène-2⁴ sur le diméthylchlorosilane:



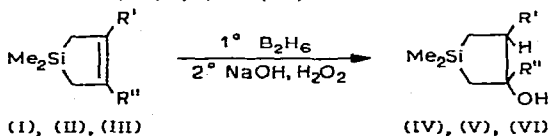
Notons que cette méthode permet également d'accéder, avec un rendement comparable (60%), au diphenyl-1,1 silacyclopentène-3 (I') à partir du diphenyl-dichlorosilane.

SYNTHÈSES DES SILACYCLOPENTANOLS

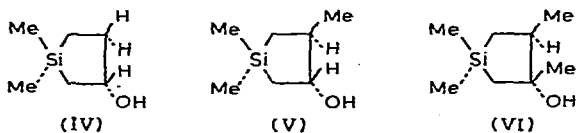
Nous avons effectué la synthèse d'une série de silacyclopentanol par hydroboration—oxydation et par époxydation—réduction des silacyclopentènes.

Hydroboration—oxydation des silacyclopentènes-3

La réaction d'hydroboration suivie d'oxydation alcaline effectuée selon les données de Brown *et al.*⁵ sur les composés (I), (II) et (III) permet d'accéder aux silacyclopentanol (IV), (V), et (VI) avec un rendement compris entre 80 et 90%:

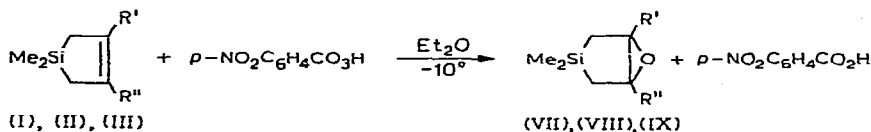


L'addition *cis* anti-Markownikoff du diborane conduit, comme en série cyclopenténique⁵ et germacyclopenténique⁶, aux stéréoisomères suivants:

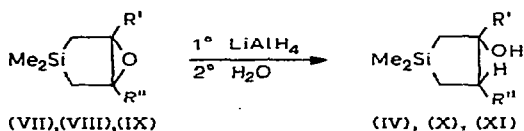


Époxydation-réduction des silacyclopentènes-3

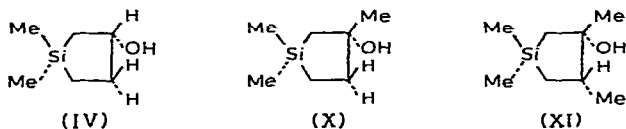
Nous avons réalisé l'époxydation des silacyclopentènes-3 par l'acide *p*-nitroperbenzoïque⁷ et obtenu les oxa-6 diméthyl-3,3 sila-3 bicyclo [3.1.0] hexanes (VII), (VIII) et (IX) avec un bon rendement:



Ces composés bicycliques oxygénés ont été caractérisés par leurs propriétés spectrales (IR, RMN) et chimiques. Leur réduction par l'hydruure de lithium et d'aluminium conduit notamment, par ouverture stéréospécifique du pont époxyde, aux silacyclopentanol (IV), (X) et (XI) conformément aux travaux réalisés sur les bicycles carbonés de ce type⁸:

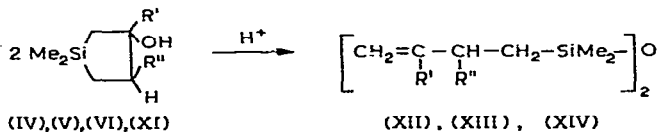


C'est ainsi que nous retrouvons l'alcool (IV) déjà obtenu au terme de la réaction d'hydroboration-oxydation. L'isomère (X) est l'isomère de position de l'alcool (V) et l'alcool (XI) est l'isomère cyclanique de l'alcool (VI):



COMPORTEMENT DES SILACYCLOPENTANOLS EN MILIEU ACIDE

L'acide chlorhydrique concentré réagit exothermiquement sur les β -silacyclopentanol et conduit aux siloxanes correspondants avec un rendement de 90%:

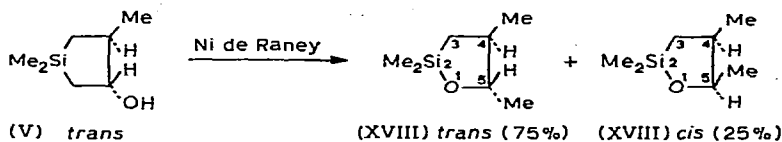


Cette réaction, qui s'effectue avec ouverture de cycle et création d'une liaison éthylénique en bout de chaîne, peut être rapprochée des travaux de Miller⁹ concernant la β -décomposition en milieu acide d'alcools β -siliciés linéaires:

l'étude de leurs propriétés structurales et chimiques. Nous complétons, par cette méthode, la série des oxa-1 sila-2 cyclopentanes dont certains représentants sont décrits dans la littérature¹²⁻¹⁷.

Transposition du triméthyl-1,1,4 silacyclopentanol-3

Nous obtenons, dans ce cas, un mélange d'isomères cyclaniques (XVIII) *cis* et (XVIII) *trans*. Le mélange peut être dosé en CPV et en RMN:



Le spectre RMN du mélange (XVIII) présente deux massifs centrés à 1.8×10^{-6} et 2.85×10^{-6} correspondant aux protons H_4 des deux isomères *cis* et *trans*. Le système de deux quartets à 3.22×10^{-6} correspond au proton H_5 du composé *trans*. Les deux quartets centrés à 4.0×10^{-6} correspondent au proton H_5 du dérivé *cis*. La résolution graphique de chacun de ces quartets permet de déterminer les couplages $J_{gem}(H_5-Me)$ et $J(H_4-H_5)$ pour chacun des deux isomères:

TABLEAU 2

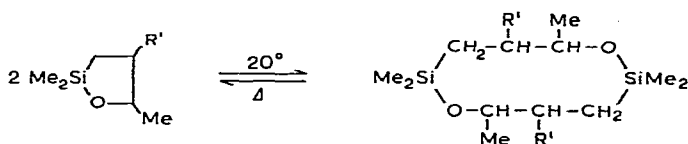
Composé	$J_{gem}(H_5-Me)$ (Hz)	$J(H_4-H_5)$ (Hz)	Angle de déformation ^a (°)
XVIII <i>trans</i>	6.2	7.8	20
XVIII <i>cis</i>	6.6	5.4	35

^a Angle de déformation du dièdre Me-C₅-C₄-H.

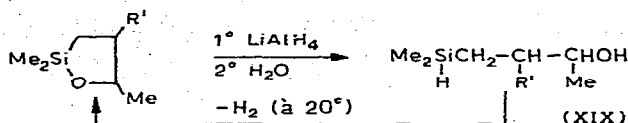
Compte tenu des travaux de Karplus¹⁸, nous pouvons à partir des valeurs des constantes de couplage $J_{gem}(H_5-Me)$ et $J(H_4-H_5)$ évaluer respectivement à 20 et à 35° l'angle de plissage du cycle à cinq chaînons des composés (XVIII) *trans* et (XVIII) *cis*. Des valeurs comparables d'angles de déformation de cycle ont été déterminées¹⁹ pour les isomères *trans* (20°) et *cis* (40°) des oxagermacyclopentanes isologues.

Propriétés chimiques des oxa-1 sila-2 cyclopentanes

A l'inverse des oxagermacyclopentanes qui sont monomères à température ordinaire¹¹, nous avons constaté que les isologues siliciés subissaient une dimérisation réversible, retrouvent ainsi des résultats publiés par Rossmly et Koerner¹⁴:



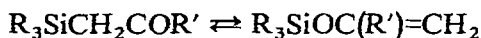
Nous avons également confirmé par voie chimique la structure de ces composés et souligné la sensibilité de la liaison Si-O-C intracyclique vis à vis de nombreux réactifs chimiques. Ainsi, l'hydruure de Schlesinger permet d'obtenir, par ouverture du cycle, un hydrogénéhydroxysilane (XIX). Celui-ci subit, dès la température ordinaire, une réaction de déshydrocondensation spontanée redonnant le cycle initial:



Hypothèses concernant la formation des oxasilacyclopentanes

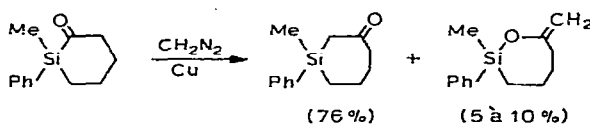
Dans la mesure où les silacyclopentanol tertiaires (VI) et (XI) ne subissent pas sur nickel de Raney un réarrangement en oxasilacyclopentanes dans des conditions expérimentales comparables, il est raisonnable de penser que le nickel de Raney agit comme agent de déshydrogénation sur les seuls alcools secondaires (IV) et (V), les transformant transitoirement en cétones cycliques du type (XX). Djerassi *et al.*²⁰ ont effectivement utilisé ce métal pour oxyder en milieu neutre un stérol en cétone.

Dans l'hypothèse d'une β -cétone (XX), il faut tenir compte des travaux de Lutsenko *et al.*²¹ et de Brook *et al.*²². Ces auteurs ont montré que les β -silylcétones linéaires pouvaient être le siège d'un réarrangement intramoléculaire:

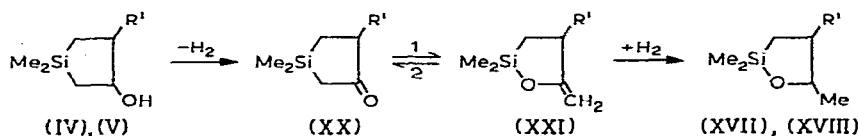


Cet équilibre dépend de la température, des catalyseurs et de la nature du substituant R'²³.

Plus précisément, en série cyclique, Brook *et al.*²⁴ ont observé, dans la réaction du diazométhane sur une α -silacyclohexanone, la formation simultanée d'une β -silacycloheptanone et d'un composé énoxylé cyclique:



En accord avec ces données, nous proposons la suite de réactions:



La β -cétone (XX) produite dans la déshydrogénation du silacyclopentanol (IV) ou (V) se réarrange partiellement en composé énoxylé (XXI). Mais cet équilibre est déplacé dans le sens 1 car l'hydrogène contenu dans le nickel de Raney sature le composé (XXI) et la transformation en oxasilacyclopentane (XVII) ou (XVIII) devient totale.

DÉSHYDRATATION THERMIQUE DES SILACYCLOPENTANOLS-3

Comme en série germaniée¹⁰, les agents usuels de déshydratation chimique provoquent l'ouverture du cycle à cinq chaînons des diméthyl-1,1 silacyclopentanol-3 et conduisent à des composés siliciés linéaires γ -éthyléniques. La déshydratation thermique, par contre, permet d'accéder à des composés cycléniques, isomères des silacyclopentènes-3.

Nous avons effectué de telles expériences de déshydratation sur les alcools tertiaires (X) et (VI) dont la structure doit favoriser la formation de silacyclopentènes-2.

Déshydratation du triméthyl-1,1,3 silacyclopentanol-3

Pour éviter des réactions de β -décomposition toujours à craindre en milieu neutre ou acide, nous réalisons la réaction de déshydratation sur alumine activée (Fluka) à pH 9.5. A 200°, la réaction est totale. Différents essais effectués entre 100 et 220° indiquent que, dans cet intervalle de température, la composition du mélange d'isomères ainsi obtenu reste sensiblement constante. La spectrographie de RMN (Tableau 3) permet d'évaluer la nature et le pourcentage relatif des trois isomères cycliques:

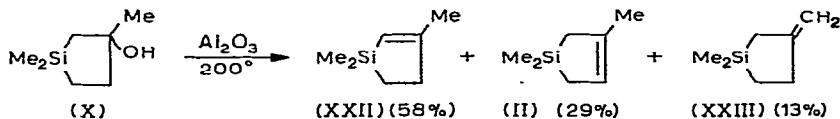
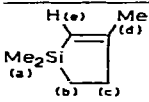
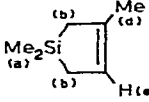
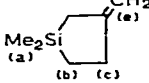


TABLEAU 3

Composé	δ_a^a	δ_b	δ_c	δ_d	δ_e
 (XXII)	0.1 s	0.6-0.9 m	2.2 m	1.8 m	5.4 m
 (II)	0.1 s	1.1-1.4 m		1.7 m	5.4 m
 (XXIII)	0.1 s	0.6-1.0 m	0.6-1.0 m		4.6 m

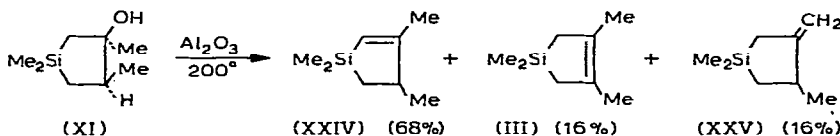
^a $\delta \times 10^{-6}$; référence: TMS; solvant: CCl₄; s: singulet; m: multiplet.

La composition du mélange des trois isomères a été déterminée par intégration relative des signaux dûs aux protons H^e et H^d: à 5.4 et 1.8 $\times 10^{-6}$ pour l'isomère (XXII); 5.4 et 1.7 $\times 10^{-6}$ pour l'isomère (II) et 4.6 $\times 10^{-6}$ pour l'isomère (XXIII).

En IR, les bandes à 1640 et 3020 cm⁻¹ sont représentatives de l'isomère (II); celles à 1640 et 3070 cm⁻¹ correspondent à l'isomère (XXIII). L'isomère (XXII) donne, pour sa part, une bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ déplacée vers les basses fréquences²⁵ à 1595 cm⁻¹.

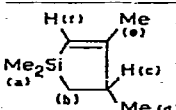
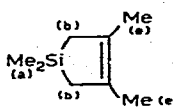
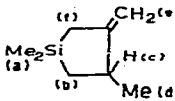
Déshydratation du tétraméthyl-1,1,3,4 silacyclopentanol-3

De même, l'alcool (XI) conduit par déshydratation (Rdt. 85%) à trois isomères:



Le pourcentage de ces trois composés est déterminé à partir des spectres RMN, en effectuant l'intégration des signaux à 5.4 et 1.85 $\times 10^{-6}$ [isomère (XXIV)], à 1.3 et 1.7 $\times 10^{-6}$ [isomère (III)] et à 4.6 et 1.5 $\times 10^{-6}$ [isomère (XXV)] (Tableau 4).

TABLEAU 4

Composé	δa^a	δb	δc	δd	δe	δf
 (XXIV)	0.1 s	0.6 m	2.2-2.8 m	1.1 d	1.85 s	5.4 m
 (III)	0.1 s	1.3 m			1.7 m	
 (XXV)	0.1 s	1.0 m	2.2-2.8 m	1.1 d	4.6 m	1.5 m

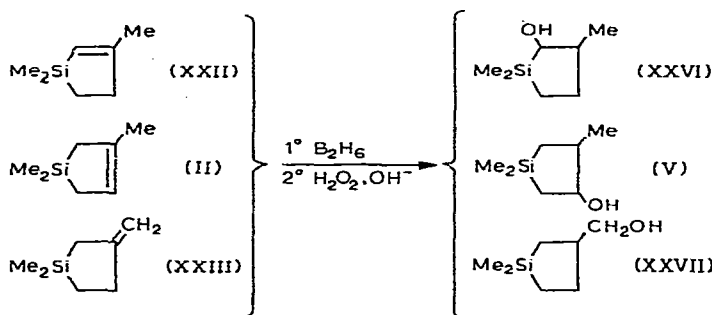
^a $\delta \times 10^{-6}$; référence TMS; solvant: CCl_4 ; s: singulet; d: doublet; m: multiplet.

En IR, le composé (XXIV) donne des bandes d'absorption caractéristiques d'une insaturation éthylénique en α de l'hétéroatome à 3020 et 1595 cm^{-1} . Le spectre du composé (III) présente une faible bande à 1645 cm^{-1} due à la double liaison intracyclique tétrasubstituée. Celui du composé (XXV) renferme les bandes à 3080 et 1640 cm^{-1} correspondant au groupe méthylénique exocyclique.

La déshydratation thermique des silacyclopentanol-3 tertiaires facilement accessibles, constitue une méthode de choix pour l'obtention des silacyclopentènes-2, généralement préparés par déchlorhydratation thermique ou chimique de silacyclopentanes chlorés²⁶⁻³¹.

SYNTHÈSE DU TRIMÉTHYL-1,1,3 SILACYCLOPENTANOL-2

L'hydroboration-oxydation du mélange résultant de la déshydratation thermique de l'alcool (X) conduit aux alcools (XXVI), (V) et (XXVII):



Pour isoler l'alcool (XXVI) recherché, nous avons fait réagir l'acide chlorhydrique concentré sur le mélange des trois alcools. Dans ces conditions, les alcools (XXVI) et (XXVII) demeurent inchangés alors que l'alcool (V) conduit, par β -élimination, au siloxane γ -éthylénique (XIII) à haut point d'ébullition. La distillation fractionnée permet de séparer les alcools (XXVI) et (XXVII) du siloxane (XIII). L'alcool (XXVI) a été ensuite isolé en CPPV sur colonne SE 30. Il présente un spectre de résonance protonique caractéristique:

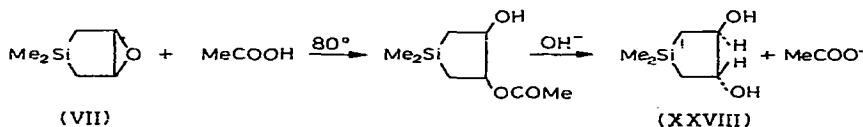
TABLEAU 5

Composé	δa^a	δb	δc	δd	δe	δf	δg
 (XXVI)	0.1 s	0.6 m	0.5-1.0 m	1.7 m	1.0 d	3.0 d	3.3 m

^a $\delta \times 10^{-6}$; solvant: CCl_4 ; s: singulet; d: doublet; m: multiplet; $J(H_f-H_h) = 8\text{Hz}$.

DIMÉTHYL-1,1 SILACYCLOPENTANEDIOL-3,4

Nous avons réalisé l'ouverture du cycle époxydique de l'oxa-1 sila-2 bicyclo [3.1.0] hexane (VII) par l'acide acétique à 80° . Dans ces conditions, l'acide ne provoque pas la réaction de β -décomposition observée à plus haute température et reste sans action sur l'hydroxy-ester formé intermédiairement :



Le spectre RMN du dérivé (XXVIII) permet de confirmer la structure *trans* de ce diol, en accord avec les résultats observés en série carbonée³². En effet, les protons du groupe Me_2Si donnent un signal unique traduisant l'équivalence des deux groupes Me (solvant: CD_3COCD_3). Nous avons observé, par contre, dans les spectres des silacyclopentanol-3, l'inéquivalence de ces deux groupes qui donnent deux singulets.

CONCLUSION

Les résultats précédents permettent de souligner le rôle fondamental joué par l'hétéroatome dans la chimie des diméthylsilacyclopentanol-3. Ces alcools présentent en effet une réactivité particulière en milieu acide et se transforment en dérivés linéaires γ -éthyléniques. Ils donnent lieu à des réactions de "silatropie cyclique" sur nickel de Raney. Leur déshydratation thermique permet d'accéder à la série des α -silacyclopentènes et, par suite, à celle des α -silacyclopentanol dont la stabilité chimique les différencie nettement des β -silacyclopentanol. Par ouverture du pont époxyde des oxasilabicyclohexanes, il est possible d'obtenir une grande variété de composés cycliques- β, β' dont l'étude est en cours. Enfin, nous avons observé des différences très nettes dans la chimie des silacyclopentanol et de leurs isologues germaniés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 (I)

A 600 ml d'éther sec et 45 g de magnésium en poudre, on ajoute goutte à goutte, sous agitation mécanique, 100 ml d'une solution étherée contenant 20 g de *cis* dibromo-1,4 butène-2 fraîchement distillé⁴. On initie le magnésien par un cristal d'iode et verse goutte à goutte, simultanément, 300 ml d'une solution étherée de 62 g

de dibromure précédent et 400 ml d'une solution étherée de 50 g de diméthylchlorosilane. L'addition dure trois heures. On maintient 48 h au reflux du solvant. Après hydrolyse et extractions au pentane, on évapore le solvant et distille 25.5 g de cycle (I). Rdt. 60%. On vérifie la pureté du produit en CPPV ("Aérogroph A 90P") et retrouve les données de la littérature^{1,3,33,34}.

Diphényl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 (I')

En utilisant la technique précédente, on obtient, à partir de 30 g de Ph_2SiCl_2 , 34 g de *cis* dibromo-1,4 butène-2 et 20 g de magnésium en poudre, 16.0 g de cycle diphénylé (I'). Rdt. 60%. Éb. 132°/0.02 mm; n_D^{20} 1.5960; d_4^{20} 1.0571. (Trouvé: C, 81.37; H, 6.80; RM_D , 76.1. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Si}$ calc.: C, 81.29; H, 6.82%; RM_D , 76.4.) Spectre IR: bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1605 cm^{-1} . Spectre RMN: massif entre 7.1 et 7.7×10^{-6} (Ph_2Si); pic détripilé ($J \sim 1\text{ Hz}$) à 6.0×10^{-6} ($\text{CH}=\text{CH}$); pic dédoublé ($J \sim 1\text{ Hz}$) à 1.8×10^{-6} ($2\text{ CH}_2\text{-Si}$); solvant CCl_4 , référence interne TMS.

Triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-3 (II)

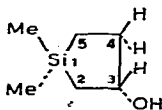
Dans un réacteur de 2 l, équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome de 500 ml, on file 42 g de sodium dans 800 ml de THF et ajoute, goutte à goutte, sous agitation, 130 g de Me_2SiCl_2 et 60 g d'isoprène en solution dans 150 ml de THF. On maintient 72 h à 20°, vérifie la disparition totale du sodium, lave à l'eau la phase organique diluée dans 1 l de pentane. On sèche sur CaCl_2 , évapore les solvants et distille 38 g de cycle (II), déjà décrit¹ (Rdt.: 32%).

Tétraméthyl-1,1,3,4 sila-1 cyclopentène-3 (III)

En opérant comme précédemment, on isole 28 g de composé (III) à partir de 64 g de Me_2SiCl_2 , 40 g de diméthylbutadiène et 23 g de sodium en fils. Rdt. 41%. Les données relatives à ce composé ont été publiées^{1,3}.

Diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentanol-3 (IV)

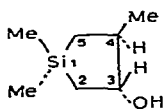
Le diborane, préparé par addition progressive de l'éthérate de trifluorure de bore (16 g) en solution dans le diglyme (50 ml) sur une suspension dans le diglyme (50 ml) de borohydrure de sodium (3 g) agitée magnétiquement, est entraîné par un lent courant d'azote dans une solution THF (70 ml) de cycle éthylénique (I) (7 g) refroidie à 0°. On hydrolyse ensuite le diborane en excès puis fait réagir successivement 25 ml de soude 10 N et 25 ml d'eau oxygénée à 110 volumes. On maintient l'agitation 2 h, extrait au pentane, sèche sur Na_2SO_4 , évapore le solvant et distille 5.9 g d'alcool (IV). Rdt. 74%; Éb. 104°/76 mm; n_D^{20} 1.4638; d_4^{20} 0.9286. (Trouvé: C, 55.52; H, 10.76; RM_D , 38.7. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OSi}$ calc.: C, 55.32; H, 10.84%; RM_D , 38.9.) Spectre IR: bande $\nu(\text{OH})$ associée à $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Spectre RMN: quintuplet (H_3) à 4.1×10^{-6} ; pic à 3.7×10^{-6} (OH) déplacé par D_2O ; deux massifs entre 1.5 et 1.9×10^{-6} (2H_4) et entre 0.6 et 1.1×10^{-6} ($2\text{H}_2, 2\text{H}_5$); deux pics à 0.10 et 0.17×10^{-6} (Me_2Si).



Triméthyl-1,1,4 sila-1 cyclopentanol-3 (V)

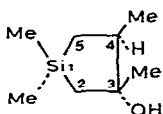
On prépare 10.0 g d'alcool (V) à partir de 11.0 g de cycle (II) en suivant le mode

opérateur précédemment décrit. Rdt. 80 %; Éb. 87°/26 mm; n_D^{20} 1.4607; d_4^{20} 0.9087. (Trouvé: C, 58.29; H, 11.23; RM_D , 43.5. $C_7H_{16}OSi$ calc.: C, 58.27; H, 11.18 %; RM_D , 43.5.) Spectre IR: bande $\nu(OH)$ associée à 3300–3500 cm^{-1} . Spectre RMN: quadruplet divisé (H_3) à 3.47×10^{-6} ; pic à 3.7×10^{-6} (OH) déplacé par D_2O : doublet à 0.97×10^{-6} (Me en C_4) dans un massif étalé entre 0.6 et 1.2×10^{-6} ($2H_2$, $2H_5$); massif entre 1.5 et 1.9×10^{-6} (H_4); deux singulets à 0.10 et 0.13×10^{-6} (Me_2Si).



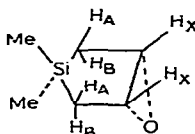
Tétraméthyl-1,1,3,3 sila-1 cyclopentanol-3 (VI)

A partir de 10.0 g de cycle (III), on isole 10.0 g d'alcool (VI) cristallisé, d'odeur camphrée. Rdt. 90 %; F, 57–58°. (Trouvé: C, 60.74; H, 11.34. $C_8H_{18}OSi$ calc.: C, 60.69; H, 11.46 %.) Spectre IR: bande $\nu(OH)$ à 3200–3500 cm^{-1} (film sur lames NaCl). Spectre RMN: pic à 2.47×10^{-6} , déplacé par D_2O (OH); singulet à 1.10×10^{-6} (Me en C_3); sextuplet (H_4) centré à 1.82×10^{-6} ; doublet à 0.91×10^{-6} (Me en C_4) situé dans un massif entre 0.6 et 1.3×10^{-6} ($2H_2$ et $2H_5$); un pic unique à 0.13×10^{-6} (Me_2Si).



Oxa-6 diméthyl-3,3 sila-3 bicyclo [3.1.0] hexane (VII)

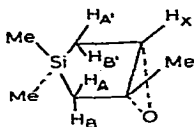
A une solution étherée d'acide *p*-nitroperbenzoïque (17 g) on ajoute, goutte à goutte, sous agitation magnétique, une solution étherée de cycle éthylénique (I) (8.7 g). On maintient 10 h à -10° , filtre la solution froide sur fritté n° 4 pour séparer l'acide *p*-nitrobenzoïque formé, lave la solution étherée jaune à la soude à 5 % jusqu'à décoloration, sèche sur Na_2SO_4 , évapore le solvant et distille 7.9 g d'époxyde (VII). Rdt. 80 %. Éb. 136°/750 mm; n_D^{20} 1.4526; d_4^{20} 0.9414. (Trouvé: C, 56.24; H, 9.37; RM_D , 36.8. $C_6H_{12}OSi$ calc.: C, 56.19; H, 9.43 %; RM_D , 37.1.) Spectre IR: on retrouve les bandes caractéristiques des époxydes³⁵ à 3000, 1250, 930 et 830 cm^{-1} . La bande à 1250 cm^{-1} est confondue avec la bande $\nu(Si-Me)$. Spectre RMN (dans CCl_4): pic à 0.1×10^{-6} , dédoublé dans C_6H_6 (Me_2Si); 4 pics divisés, centrés à 0.96×10^{-6} ($2H_A$, $2H_B$); pic divisé à 3.25×10^{-6} ($2H_X$).



Oxa-6 triméthyl-1,3,3, sila-3 bicyclo [3.1.0] hexane (VIII)

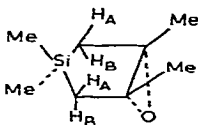
A partir de 15.0 g de cycle (II) et 26.4 g (20 % excès) de peracide, on isole 13.2 g d'époxyde (VIII). Rdt. 80 %; Éb. 71°/53 mm; n_D^{20} 1.4454; d_4^{20} 0.9102. (Trouvé: C, 59.12; H, 10.01; RM_D , 41.6. $C_7H_{14}OSi$ calc.: C, 59.09; H, 9.92 %; RM_D , 41.7.) Spectre IR: bandes à 1245, 900, 850–810 cm^{-1} . Spectre RMN (dans CCl_4): pic à

0.08×10^{-6} (Me_2Si); 4 pics (H_A, H_B ; $\delta_A 1.12 \times 10^{-6}$; $\delta_B 0.82 \times 10^{-6}$; $J_{AB} \sim 14$ Hz) massif (H_A, H_B) à 1.0×10^{-6} , masqué par le signal ($\text{C}-\text{Me}$) à 1.35×10^{-6} et par le système AB; multiplet (H_X) à 3.06×10^{-6} .



Oxa-6-tétraméthyl-1,3,3,5 sila-3 bicyclo [3.1.0] hexane (IX)

On obtient 10.5 g d'époxyde (IX) à partir de 12.0 g de cycle (III) et 19 g de peracide. Rdt. 80%; Éb. $67^\circ/27$ mm; n_D^{20} 1.4451; d_4^{20} 0.8967. (Trouvé: C, 61.53; H, 10.35; RM_D , 46.4. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OSi}$, calc.: C, 61.47; H, 10.32%; RM_D , 46.4.) Spectre IR: bandes à 3000, 900 et $870-810$ cm^{-1} . Spectre RMN (dans CCl_4); pic à 0.05×10^{-6} (Me_2Si), dédoublé dans C_6H_6 à 0.01 et 0.18×10^{-6} ; système de 4 pics ($2\text{H}_A, 2\text{H}_B$; $\delta_A 1.15 \times 10^{-6}$, $\delta_B 0.87 \times 10^{-6}$; $J_{AB} \sim 16$ Hz); 1 singulet ($2\text{Me}-\text{C}$) à 1.32×10^{-6} .

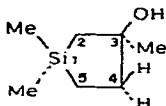


Diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentanol-3 (IV)

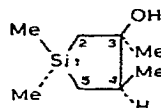
On réduit 5.0 g d'époxyde (VII) par 1.3 g de LiAlH_4 en suspension dans 100 ml d'éther éthylique. Après hydrolyse, extraction au pentane, on distille 4.9 g d'alcool (IV) déjà décrit. Rdt. 90%.

Triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentanol-3 (X)

A partir de 13.0 g d'époxyde (VIII) et de 4.0 g de LiAlH_4 dans 150 ml d'éther éthylique, on obtient 11.2 g d'alcool (X). Rdt. 84%; Éb. $72^\circ/18$ mm; n_D^{20} 1.4596; d_4^{20} 0.9139. (Trouvé: C, 58.32; H, 11.08; RM_D , 42.9. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OSi}$ calc.: C, 58.27; H, 11.18%; RM_D , 43.5.) Spectre IR: bande $\nu(\text{OH})$ associée entre 3200 et 3600 cm^{-1} . Spectre RMN (dans CCl_4): deux singulets à 0.1 et 0.2×10^{-6} (Me_2Si); un signal à 2.5×10^{-6} déplacé par D_2O (OH); un singulet à 1.3×10^{-6} (C_3-Me) dans un massif entre 1.2 et 1.8×10^{-6} (2H_4); multiplet entre 0.5 et 1.1×10^{-6} (2H_2 ; 2H_5).



(X)



(XI)

Tétraméthyl-1,1,3,4 sila-1 cyclopentanol-3 (XI)

La réduction de 3 g d'époxyde (IX) par 1.4 g de LiAlH_4 a lieu au reflux de l'éther diisopropylique et conduit à 2.5 g d'alcool (XI). Rdt. 83%; Éb. $69^\circ/14$ mm; n_D^{20} 1.4601; d_4^{20} 0.8995. (Trouvé: C, 60.52; H, 11.26; RM_D , 48.2. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}$ calc.: C, 60.69; H, 11.46%; RM_D , 48.1.) Spectre IR: bande $\nu(\text{OH})$ à $3300-3600$ cm^{-1} . Spectre RMN (dans CCl_4): deux signaux à 0.06 et 0.15×10^{-6} (Me_2Si); un pic à 2.2×10^{-6} (OH) déplacé par D_2O ; un singulet (C_3-Me) à 1.25×10^{-6} ; un doublet (C_4-Me) à 0.87×10^{-6} ; un massif complexe ($2\text{H}_2, 2\text{H}_5, \text{H}_4$) entre 0.4 et 1.8×10^{-6} .

Oxyde de diméthylsilyl-4 butène-1 (XII), (CH₂=CH-CH₂-CH₂-SiMe₂)₂O

On traite 1.0 g d'alcool (IV) par HCl concentré en excès et distille 0.6 g d'oxyde (XII). Rdt. 65 %; Éb. 104°/19 mm; n_D^{20} 1.4321; d_4^{20} 0.8358. (Trouvé: C, 59.71; H, 10.72; RM_D , 75.3. C₁₂H₂₆OSi₂ calc.: C, 59.43; H, 10.82 %; RM_D , 75.6.) Spectre IR: ν (=C-H) à 3080 cm⁻¹; ν (C=C) à 1630 cm⁻¹; ν (Si-O-Si) à 1090-1030 cm⁻¹; ν (Si-Me) à 1250 cm⁻¹. Spectre RMN: singulet à 0.05×10^{-6} (Me₂Si); massifs à 4.9 et 5.8×10^{-6} (-CH=CH₂).

Oxyde de diméthylsilyl-4 méthyl-3 butène-1 (XIII), (CH₂=CH-CHMe-CH₂-SiMe₂)₂O

On distille 1.1 g d'oxyde (XIII) à partir de 1.5 g d'alcool (V) après action de HCl conc. Rdt. 80 %; Éb. 125°/25 mm; n_D^{20} 1.4368; d_4^{20} 0.8377. (Trouvé: C, 62.17; H, 11.17; RM_D , 84.5. C₁₄H₃₀OSi₂ calc.: C, 62.13; H, 11.18 %; RM_D , 84.9.) Spectre IR: ν (=C-H) à 3060 cm⁻¹; ν (C=C) à 1640 cm⁻¹; ν (Si-O-Si) à 1090-1020 cm⁻¹; ν (Si-Me) à 1255 cm⁻¹. Spectre RMN: singulet à 0.06×10^{-6} (Me₂Si); doublet 0.63×10^{-6} (SiCH₂); septuplet [-CH(Me)] à 2.3×10^{-6} ; doublet à 1.03×10^{-6} (Me-CH); massifs à 4.9 et 5.7×10^{-6} (-CH=CH₂).

Oxyde de diméthylsilyl-4 diméthyl-2,3 butène-1 (XIV) (CH₂=CMe-CHMe-CH₂-SiMe₂)₂O

A partir de 3.0 g d'alcool (VI) ou (XI), traités par HCl conc. en excès, on obtient après distillation 2.2 g d'oxyde (XIV). Rdt. 80 %. Éb. 134°/17 mm; n_D^{20} 1.4462; d_4^{20} 0.8575. (Trouvé: C, 64.57; H, 11.37; RM_D , 92.9. C₁₆H₃₄OSi₂ calc.: C, 64.33; H, 11.48 %; RM_D , 94.2.) Spectre IR: bandes ν (=C-H) à 3080 cm⁻¹; ν (C=C) à 1640 cm⁻¹; ν (Si-O-Si) à 1090-1020 cm⁻¹; ν (Si-Me) à 1255 cm⁻¹. Spectre RMN: singulet à 0.06×10^{-6} (2Me₂Si); doublet à 0.66×10^{-6} (Me-CH); singulet à 1.66×10^{-6} (Me-C=); multiplet à 4.7×10^{-6} (=CH₂).

Diméthylchlorosilyl-4 diméthyl-2,3 butène-1 (XV), Me₂SiCl-CH₂-CHMe-CMe=CH₂

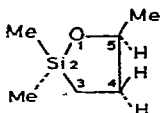
Dans 5.0 g d'alcool (VI) ou (XI), en solution dans 5 ml de pentane sec, on fait passer un lent courant de HCl gazeux sec. On sèche sur CaCl₂, évapore le solvant et distille 1.9 g de chlorure (XV). Rdt. 35 %, Éb. 56°/11 mm; n_D^{20} 1.4461; d_4^{20} 0.9053. (Trouvé: C, 54.29; H, 9.71; Cl, 20.20; RM_D , 52.1. C₈H₁₇ClSi calc.: C, 54.34; H, 9.70; Cl, 20.06 %; RM_D , 52.5.) Spectre IR: bandes ν (=C-H) à 3080 cm⁻¹; ν (C=C) à 1630 cm⁻¹; ν (SiMe) à 1255 cm⁻¹. Spectre RMN: singulet à 0.40×10^{-6} (Me₂Si); doublet à 0.93×10^{-6} (Si-CH₂); sextuplet (-CH-Me) à 2.4×10^{-6} ; doublet à 1.01×10^{-6} (Me-CH); singulet à 1.66×10^{-6} (Me-C=); multiplet à 4.7×10^{-6} (C=CH₂).

Acétate de diméthylsilyl-4 méthyl-3 butène-1 (XVI)

On fait réagir en tube scellé, à 100°, pendant 12 h, 3.0 g d'acide acétique glacial sur 1.5 g d'alcool (V), extrait au pentane, lave à l'eau, sèche sur CaCl₂; évapore le solvant et distille 1.0 g d'acétate (XVI). Rdt. 50 %; Éb. 95°/22 mm; n_D^{20} 1.4426; d_4^{20} 0.9145. (Trouvé: C, 57.97; H, 9.80; RM_D , 53.9. C₉H₁₈O₂Si calc.: C, 57.99; H, 9.74 %; RM_D , 53.6.) Spectre IR: bandes ν (=C-H) à 3080 cm⁻¹; ν (COO) à 1730 cm⁻¹; ν (C=C) à 1640 cm⁻¹; ν (Si-O-C) à 1030 cm⁻¹. Spectre RMN: pic à 0.2×10^{-6} (Me₂Si); singulet à 1.9×10^{-6} (Me-CO); doublet à 1.0×10^{-6} (Me-CH); massif entre 4.2 et 5.7×10^{-6} (CH=CH₂).

Triméthyl-2,2,5 oxa-1 sila-2 cyclopentane (XVII)

On chauffe 3.0 g d'alcool (IV) en présence de 1.5 g de nickel de Raney (Fluka) à 120° pendant 1 h. On extrait à l'éther, filtre et distille 2.0 de cycle (XVII). Rdt. 66 %; Éb. 111°/750 mm; n_D^{20} 1.4480; d_4^{20} 0.9056. (Trouvé: C, 55.21; H, 10.77; RM_D , 38.5. $C_6H_{14}OSi$, calc.: C, 55.31; H, 10.84%; RM_D , 38.1.) Spectre IR: bandes $\nu(Si-O-C)$ à 1050 et 830 cm^{-1} et $\nu(SiMe)$ à 1255 cm^{-1} . Spectre RMN: pic à 0.05×10^{-6} (Me_2Si); doublet à 1.1×10^{-6} (C_5-Me); deux massifs à 1.5 et 0.6×10^{-6} ($2H_4, 2H_3$).

*Tétraméthyl-2,2,4,5 oxa-1 sila-2 cyclopentane (XVIII) cis et trans.*

La transposition de 5.0 g d'alcool (V) sur 2 g de nickel de Raney est totale en une heure à 120° et conduit à 3.5 g du mélange, distillé vers 129°/750 mm, des deux isomères (XVIII), séparés en CPPV sur colonne à 30% SE 30. (XVIII) *trans*: n_D^{20} 1.4528; d_4^{20} 0.9328; RM_D (Trouvé: 41.8; (XVIII) *cis*: n_D^{20} 1.4552; d_4^{20} 0.9397; RM_D (trouvé): 41.7. RM_D (calc.): 42.8.

Ces isomères cyclaniques satisfont à la règle d'Auwers-Skita³⁶. Poids moléculaire (cryoscopie dans le benzène) PM, 290. Calc.: PM, 144.16. Il s'agit du dimère. Spectre IR: bande large $\nu(Si-O-C)$ à 1065 cm^{-1} . Spectre RMN: voir la partie théorique.

(Hydroxy-3 méthyl-2 butyl)diméthylsilane (XIX)

La réduction par $LiAlH_4$ de 3.0 g de composé (XVIII) conduit à 2.4 g d'hydrure (XIX) qui perd spontanément H_2 pour redonner les isomères (XVIII) dans la même proportion (*cis*: 25%; *trans*: 75%). La réaction est suivie en IR: la bande $\nu(Si-H)$ à 2120 cm^{-1} diminue progressivement d'intensité et finit par disparaître au bout de 8 jours.

Déshydratation du triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentanol-3

On fait tomber goutte à goutte 12.3 g d'alcool (X) dans un ballon maintenu à 200°. Les vapeurs ainsi produites sont entraînées par un lent courant d'azote dans un tube en U rempli d'alumine et chauffé à 200°. On récupère 9.9 g de produits de déshydratation (II), (XXII), (XXIII) dans un piège à neige carbonique. Rdt. 91%. Les spectres IR et RMN de ce mélange ont été décrits dans la partie théorique.

Déshydratation du tétraméthyl-1,1,3,4 sila-1 cyclopentanol-3

5.2 g d'alcool (XI) conduisent par déshydratation thermique à 200° à 3.7 g du mélange d'alcènes cycliques (III), (XXIV) et (XXV) (Rdt. 81%) dont les caractéristiques spectrales (IR, RMN) ont déjà été mentionnées.

Triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentanol-2 (XXVI)

Le mélange d'alcènes (II), (XXII), (XXIII) précédemment obtenu, est soumis à la réaction d'hydroboration-oxydation. A partir de 5.5 g de mélange, on isole, après traitement à l'acide chlorhydrique concentré, 1.1 g de silacyclopentanol (XXVI) purifié en CPPV. Éb. 74°/20 mm; n_D^{20} 1.4644; d_4^{20} 0.9191. (Trouvé: C, 58.21; H, 11.06;

RM_D , 43.5. $C_7H_{16}OSi$, calc.: C, 58.27; H, 11.18 %; RM_D , 43.4). Les propriétés spectrales (IR, RMN) de cet alcool ont été décrites dans la partie théorique.

Diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentane-3,4 (XXVIII)

On maintient 1 h à 80° un mélange de 10 ml d'acide acétique et de 2 g d'époxyde (VII). On traite ensuite à la soude à 15 % jusqu'à neutralisation et obtient 1 g de cristaux blancs après recristallisation dans l'éther. Rdt. 41 %; F. 133–134°. (Trouvé: C, 49.39; H, 9.58; $C_6H_{14}O_2Si$ calc.: C, 49.27; H, 9.65 %.) Spectre IR: bande large $\nu(OH)$ centrée à 3300 cm^{-1} . Spectre RMN (solvant CD_3COCD_3): un pic unique à 0.13×10^{-6} (Me_2Si); un massif complexe entre 0.4 et 1.3×10^{-6} ($2CH_2-Si$); un massif à 3.7×10^{-6} ($2CHO$); un massif à 3.6×10^{-6} , déplacé par D_2O (2 OH).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. R. WEYENBERG, L. H. TOPORCER ET L. E. NELSON, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
- 2 O. M. NEFEDOV ET N. M. MANAKOV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 5 (1964) 840
- 3 J. DUNOGUES, R. CALAS, J. DEDIER ET F. PISCIOTTI, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 4 A. VALETTE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 3 (1948) 645.
- 5 H. C. BROWN ET Z. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2544.
- 6 P. MAZEROLLES, G. MANUEL ET F. THOMAS, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 619.
- 7 M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1401.
- 8 L. W. TREVOY ET W. B. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1675.
- 9 R. A. MILLER, *Thèse*, The Pennsylvania State University, 1957.
- 10 P. MAZEROLLES ET G. MANUEL, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 1158.
- 11 G. MANUEL ET P. MAZEROLLES, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 43.
- 12 W. H. KNOX ET R. V. LINDSEY, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4106.
- 13 J. L. SPEIER, JR., M. P. DAVID ET B. A. EYNON, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1637.
- 14 G. ROSSMY ET G. KOERNER, *Makromol. Chem.*, 73 (1964) 85.
- 15 K. A. ANDRIANOV, V. I. PAKHOMOV ET N. E. LAPTEVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 151 (1963) 849.
- 16 W. SIMMLER, H. NIEDERPRÜM ET H. SATTLEGER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1368.
- 17 V. F. MIRONOV, N. S. FEDOTOV ET V. L. KOZLIKOV, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 2 (1968) 354.
- 18 M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 6.
- 19 M. MASSOL, J. BARRAU ET J. SATGÉ, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 81.
- 20 C. DIERASSI, M. GORMAN ET J. A. HENRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4647.
- 21 I. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV, O. V. DUDUKINA ET E. N. KRAMAROVA, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 35.
- 22 A. G. BROOK, D. M. MAC RAE ET W. W. LIMBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5493.
- 23 YU. I. BAUKOV ET I. F. LUTSENKO, *Vestn. Mosk. Univ. Khim.*, 11 (1970) 227; *Chem. Abstr.*, 73 (1970) 66694 t.
- 24 A. G. BROOK, H. W. KUCERA ET D. M. MAC RAE, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 818.
- 25 R. J. FESSENDEN ET J. S. FESSENDEN, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3490.
- 26 V. F. MIRONOV ET V. V. NEPOMNIMA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1959) 1231.
- 27 R. J. FESSENDEN ET F. J. FREENOR, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2003.
- 28 R. J. FESSENDEN ET J. S. FESSENDEN, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3490.
- 29 R. A. BENKESER, Y. NAGAI, J. L. NOE, R. F. CUNICO ET P. H. GUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2446.
- 30 R. A. BENKESER, J. L. NOE ET Y. NAGAI, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 378.
- 31 Y. NAGAI, H. KONO, H. MATSUMOTO ET K. YAMAZAKI, *J. Org. Chem.*, 5 (1968) 1966.
- 32 A. WEISSBERGER, *Heterocyclic Compounds*, Part. 1, Interscience, 1964.
- 33 A. D. PETROV, G. I. NIKISKIN, N. P. SMETANKINA ET YU. P. EGOROV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1955) 947.
- 34 A. D. PETROV, G. I. NIKISKIN ET N. P. SMETANKINA, *Zh. Obshch. Khim.*, 28 (1958) 2085.
- 35 H. B. HENBEST, G. D. MEAKINS, B. NICHOLLS ET K. J. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1459.
- 36 K. VON AUWERS ET A. SKITA, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 427 (1922) 255.