

Preliminary communication

Sila-3 et germa-3 bicyclo[3.1.0] hexanes

MICHEL LESBRE, GEORGES MANUEL, PIERRE MAZEROLLES et GERARD CAUQUY

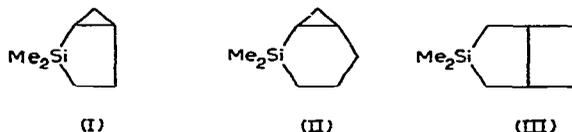
Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse (France)

(Reçu le 10 mai 1972)

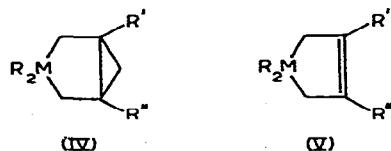
SUMMARY

The 3-sila- and 3-germabicyclo[3.1.0] hexanes, with various substituents at the heteroatom, are prepared from the corresponding 1-sila- and 1-germacyclo-3-pentenes in two different ways. The method of synthesis and the chemical reactivity of this new class of heterobicyclic products are determined by the heteroatom and the alkyl or aryl substituent bonded to silicon or germanium.

Divers types de silabicyclo[*n.m.0.*] alcanes (I), (II) et (III) ont été récemment décrits dans la littérature¹⁻³. Les isologues germaniés n'ont, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune publication.



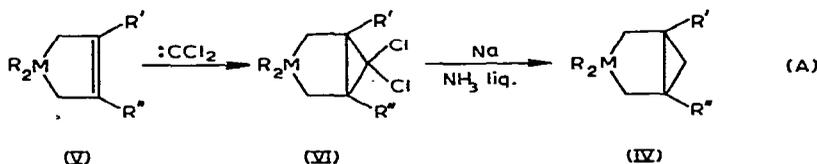
Dans le cadre de nos recherches, nous avons entrepris l'étude des sila-3 et germa-3 bicyclo[3.1.0] hexanes du type (IV), avec $M = \text{Si, Ge}$; $R = \text{Me, Et, Ph}$; R' ou $R'' = \text{H}$ ou Me .



Pour synthétiser ces composés, nous avons été amenés à utiliser deux techniques opératoires différentes (A) et (B) suivant la nature du substituant R et de l'hétéroatome

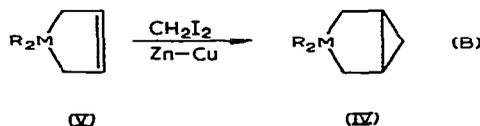
M. Le produit de départ est un sila- ou germacyclopentène (V) préparé selon réf. 4 pour M = Ge et selon réf. 5 pour M = Si.

La préparation (A) utilise les bicyclohexanes pontés dichlorés du type (VI) obtenus par action du dichlorocarbène sur les cycles insaturés (V)⁶. Les dérivés (VI) ont été isolés pour M = Ge; R = Me, Et, Ph et pour M = Si, R = Ph. Les structures (VI) n'ont pu être caractérisées pour M = Si, R = Me, car, instables thermiquement, elles conduisent, dès la température ordinaire, à des pentadiènes siliciés linéaires⁷. Dans les autres cas, la réduction des composés (VI) par le sodium dans l'ammoniac liquide nous a permis d'isoler les bicyclohexanes (IV) pour M = Ge; R = Me, Et; R' ou R'' = H ou Me.



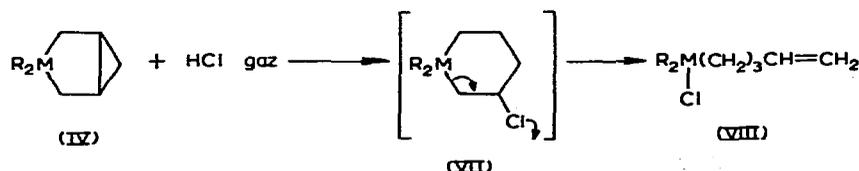
Cependant, cette méthode ne conduit pas aux produits attendus pour M = Si, Ge et R = Ph. En effet, les liaisons M-Ph, dans les conditions opératoires utilisées, sont clivées par le métal alcalin^{8,9}.

La deuxième méthode (B) d'obtention des composés (IV) est plus générale et permet d'accéder notamment aux sila-3 et germa-3 bicyclo[3.1.0] hexanes avec R = Me, Ph en appliquant la réaction de Simmons-Smith¹⁰, modifiée selon réf. 11, aux dérivés cyclopenténiques (V):



La nature des substituants R liés à l'hétéroatome M exerce une influence très nette sur la réactivité chimique de ces molécules bicycliques. Ainsi, l'acide chlorhydrique gazeux réagit exothermiquement, avec ouverture du cycle, sur les composés (IV) pour lesquels R = Me (ou Et).

Les composés δ-éthyléniques linéaires (VIII) ainsi obtenus résultent de la β-décomposition des dérivés cyclohexaniques β-chlorés du type (VII) formés transitoirement:



M = Ge, R = Me, Et; M = Si, R = Me.

Par contre, dans les mêmes conditions expérimentales, l'acide chlorhydrique ne réagit pas quand R = Ph.

Les structures des composés bicycliques (IV) et δ -éthyléniques (VIII) préparés au cours de cette étude ont été déterminées par RMN et IR. La pureté de ces nouveaux produits a été vérifiée en CPV et analyse pondérale.

TABLEAU I
DONNÉES RELATIVES AUX COMPOSÉS (IV)

M	R	R'	R''	Eb ($^{\circ}$ C/mmHg)	Rendement (%) ^a	
					(A)	(B)
Ge	Me	H	H	145/760	66	65
Ge	Et	H	H	86/17	74	
Ge	Et	Me	H	95/22	77	
Ge	Et	Me	Me	94/17	79	
Ge	Ph	H	H	135/0.1	0	74
Si	Me	H	H	127/760	0	65
Si	Ph	H	H	120/0.01	0	76

^aRendements calculés à partir des composés (V).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.W. Connoly et P.F. Fryer, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 315.
- 2 E. Rosenberg et J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 321.
- 3 L. Birkofer et D. Prüstel, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C75.
- 4 P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1 (1966) 327.
- 5a J. Dunogues, R. Calas, J. Dedier et F. Pisciotti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 5b G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 5.
- 6 W. von E. Doering et A.K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6162.
- 7 D. Seyferth, T.F. Jula, D.C. Mueller, P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 657.
- 8a C.A. Kraus et L.S. Foster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927) 457.
- 8b H. Gilman et C.W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4675.
- 9a R.D. Gorsich, *Diss. Abstr.*, 17 (1957) 2813.
- 9b H. Gilman, T.C. Wu, H.A. Hartzfeld, G.A. Gutter, A.G. Smith, J.J. Goodman et S.H. Eidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 561.
- 10 H.E. Simmons et R.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4256.
- 11 R.J. Rawson et I.T. Harrison, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2057.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)