

Preliminary communication

Cyclopentadiénylsilanes et -germanes: influence de l'hétéroatome et de ses substituants sur leur cycloaddition aux diénophiles acétyléniques

ANDRÉ LAPORTERIE, JACQUES DUBAC et PIERRE MAZEROLLES

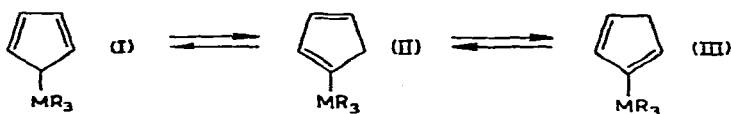
Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31, Toulouse (France)

(Reçu le 19 septembre 1972)

SUMMARY

The isomers resulting from hydrogen migration in various silyl- and germylcyclopentadienes are isolated by a Diels–Alder reaction with ethynyltrichlorogermane. The ratio of the isomeric adducts formed is determined both by the heteroatom of the diene and by the alkyl or halogen substituent bonded to the heteroatom.

La migration d'un atome d'hydrogène dans les dérivés cyclopentadiéniques du silicium et du germanium conduit à un ensemble de trois isomères (M = Si, Ge)¹:



Pour le cyclopentadiényltriméthylsilane, la participation de ces isomères à diverses synthèses diéniques a permis d'isoler les dérivés de cycloaddition correspondants^{2,3}. Nous avons abordé l'étude de la réaction de Diels–Alder entre plusieurs cyclopentadiénylsilanes et -germanes (R = Cl, Me) et des diénophiles acétyléniques, comme l'éthynyltrichlorogermane^{4,5}.

Les cyclopentadiénylsilanes et -germanes (C₅H₅)SiMe₃, (C₅H₅)SiCl₃, (C₅H₅)GeMe₃ et (C₅H₅)GeCl₃ ont été synthétisés par voie magnésienne⁶.

La cycloaddition de ces dérivés à l'éthynyltrichlorogermane HC≡C–GeCl₃ s'effectue avec de très bons rendements par chauffage à 150° de ces réactifs pris en proportions stoechiométriques pour conduire aux adduits IV–VII:

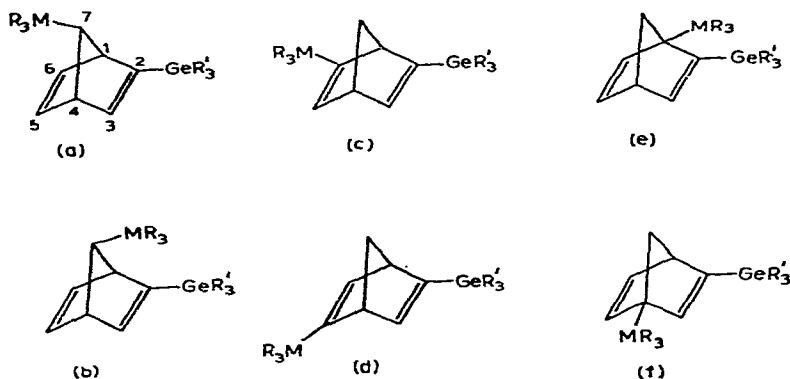
IV : M = Si, R = Me, R' = Cl; Eb. : 85/0.05 (°C/mm Hg)

V : M = Si, R = Cl, R' = Cl; Eb. : 88/0.03

VI : M = Ge, R = Me, R' = Cl; Eb. : 85/0.01

VII : M = Ge, R = Cl, R' = Cl; Eb. : 110/0.03

L'analyse du mélange d'isomères obtenu est effectuée par spectrométrie de RMN après distillation l'alkylation par l'iodure de méthylmagnésium des adduits IV–VII conduisant aux composés VIII (M = Si, R = R' = Me, Eb.: 109°/20 mm Hg) et IX (M = Ge, R = R' = Me, Eb.: 119°/17 mm Hg), facilite la séparation des isomères a–f:



Les dérivés (c) et (d) issues de la forme III du diène, possédant les hétéroatomes en 2,6 et 2,5 ont été séparés par CPV préparative. Un seul isomère possédant l'hétéroatome en position 7 a été isolé, il s'agit probablement de l'isomère (a) stériquement plus favorisé que (b). De même un seul isomère issu du cyclopentadiène II a été identifié, et nous lui avons attribué la structure (f) pour les mêmes raisons. L'attribution de ces configurations, réalisée par résonance protonique, en accord avec l'analyse des dérivés de cycloaddition IV–VII quant à la proportion des divers isomères sera détaillée dans un mémoire ultérieur. La composition des différents adduits est donnée dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

COMPOSITION DES ADDUITS ISSUS DE LA CYCLOADDITION DE $\text{Cl}_3\text{GeC}\equiv\text{CH}$ AUX CYCLOPENTADIENYLSILANES ET -GERMANES

Diène	Adduit	Isomères (%)			
		a	c	d	f
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$	IV	30	20	35	15
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiCl}_3$	V	—	45	36	19
$\text{C}_5\text{H}_5\text{GeMe}_3$	VI	90	—	5	5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{GeCl}_3$	VII	60	15	20	5

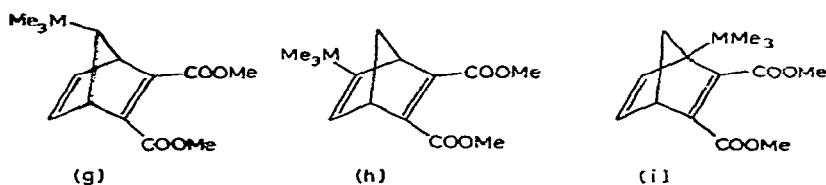
L'action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur le cyclopentadiényltriméthylsilane et le cyclopentadiényltriméthylgermane conduit respectivement aux dérivés X, $M = \text{Si}^{2,3}$ et XI, $M = \text{Ge}$, Eb: $102^\circ/0.05 \text{ mm Hg}$.

Le Tableau 2 rend compte de la proportion des différents isomères g-i en fonction de la température.

TABLEAU 2

ACTION COMPAREE DE L'ACETYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE SUR LES CYCLOPENTADIENYLTRIMETHYLSILANES ET -GERMANES

Diène	Adduit	Conditions expérimentales	Isomères (%)		
			g	h	i
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$	X	temp. ambiante ²	65	35	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_3$	X	reflux xylène ³	36	58	6
$\text{C}_5\text{H}_5\text{GeMe}_3$	XI	temp. ambiante	100	—	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{GeMe}_3$	XI	reflux xylène	81	19	—



L'ensemble de ces résultats conduit à deux constatations. La distribution des isomères de cycloaddition est influencée par l'hétéroatome du diène. En effet, la réaction de Diels—Alder entre l'acétylène dicarboxylate de méthyle et le cyclopentadiényltriméthylgermane conduit à la température ambiante exclusivement au composé bicyclique issu de la forme I du diène. Cet isomère reste prépondérant (81 %) si l'on opère au reflux du xylène. Dans le cas du cyclopentadiényltriméthylsilane, il ne se forme qu'à 65 % à la température ordinaire, et à 36 % au reflux du xylène. Cette même influence est notée pour les cycloadditions à l'éthynyltrichlorogermane: le diène silicié conduit à 30 % d'isomère (a) et le diène germanié à 90 %. A partir du cyclopentadiényltrichlorosilane cet isomère ne se forme pas; par contre, il devient prépondérant dans le cas du cyclopentadiényltrichlorogermane. Ces résultats, en accord avec l'analyse par RMN des cyclopentadiénysilanes et -germanes^{7,8}, montrent une migration beaucoup moins facile de l'hydrogène dans les cyclopentadiènes germaniés, comparés aux homologues siliciés.

En outre, le pourcentage des différents isomères de cycloaddition est fonction des substituants portés par l'hétéroatome du diène. Le remplacement des groupes méthyles par des atomes de chlore dans les cyclopentadiénysilanes et -germanes défavorise nettement la formation de l'isomère (a) au profit des isomères (c) et (d) issus de la forme III du diène. Ce résultat rend compte de l'accroissement du pourcentage

d'isomères vinyliques dans l'équilibre $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$ pour les dérivés trichlorés^{9,10}
l'isomère III étant le plus réactif vis à vis des diénophiles³.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. McLean et G.W.B. Reed, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3110 et références citées.
- 2 C.S. Kraihanzel et M.L. Losee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4701.
- 3 A.J. Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1233.
- 4 J. Dubac, P. Mazerolles, A. Laporterie et P. Lix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 125.
- 5 A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Lesbre, *Tetrahedron Letters*, 48 (1971) 4653.
- 6 K.C. Frisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6050.
- 7 A. Davison et P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289.
- 8 G.I. Avramenko, M.M. Sergeev et Yu.A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 89.
- 9 I.M. Shologon, M.K. Romantsevish et S.V. Kul'kova, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2315.
- 10 Yu.A. Ustynyuk, A.V. Kisin et A.A. Zenkin, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 101 et références citées.

J. Organometal. Chem., 46 (1972)