

Journal of Organometallic Chemistry, 144 (1978) 303–315
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESES ET REARRANGEMENTS THERMIQUES DE SILA-1 ET SILA-2 DICHLORO-6,6 BICYCLO[3.1.0]HEXANES

GUY BERTRAND, GEORGES MANUEL et PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques, F.L.O.S., Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 2 août 1977)

Summary

Treating dichlorocarbene with 1-silacyclopent-2 (or -3)-ene leads to the corresponding bridged dichloro compounds. Thermal stability of these derivatives depends on the nature of the ring substituents and on the position of the bridge with respect to the heteroatom. In order to explain the structure of cyclic and linear products formed in thermolysis reaction, we propose two competitive mechanisms; one concerted, involving HCl elimination; another proceeding via a delocalized carbocation. The observed, instable β -chloro cyclic intermediates corroborate, in part, the postulated mechanisms.

Résumé

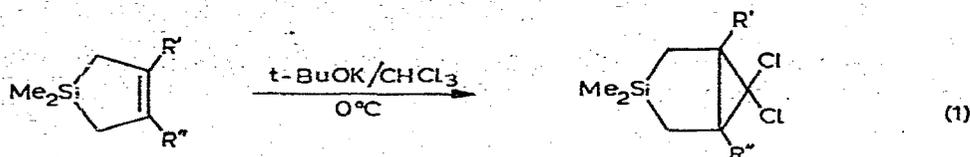
Le dichlorocarbène réagit sur les sila-1 cyclopentènes-2 et -3 et conduit aux dérivés pontés dichlorés correspondants. La stabilité thermique de ces différents composés dépend des substituents présents sur le cycle et de la position du pont par rapport à l'hétéroatome. Pour expliquer la nature des produits cycliques et linéaires formés dans les réactions de thermolyse, nous proposons deux mécanismes compétitifs, l'un concerté avec départ d'acide chlorhydrique, l'autre par carbocation délocalisé. Ces mécanismes ont été notamment confortés par la mise en évidence d'intermédiaires cycliques β -chlorés instables.

Dans le cadre d'une étude entreprise au laboratoire concernant les réarrangements de cycles du silicium et du germanium α et β fonctionnels, nous nous sommes intéressés aux composés pontés dichlorés issus des diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentènes-2 et -3.

Les réarrangements thermiques de composés pontés dichlorés, en série carbonée [1–4] et germaniée [5], ont fait l'objet de travaux dont les résultats seront comparés à ceux obtenus en série isologue siliciée.

Diméthyl-3,3 sila-3 dichloro-6,6 bicyclo[3.1.0]hexanes

Pour obtenir les composés IV, V et VI, nous avons utilisé la méthode de Doering—Hoffmann qui permet de faire réagir le dichlorocarbène sur les cycles siliciés β -éthyléniques correspondants I, II et III à basse température (éq. 1).



- (I) $R' = R'' = H$
 (II) $R' = H, R'' = Me$
 (III) $R' = R'' = Me$

- (IV) $R' = R'' = H$, rdt. 43%
 (V) $R' = H, R'' = Me$, rdt. 52%
 (VI) $R' = R'' = Me$, rdt. 78%

Nous allons étudier successivement le comportement thermique des composés IV, V et VI et mettre en évidence le rôle déterminant des substituants R' et R'' .

Le composé IV présente une stabilité thermique suffisante pour pouvoir être isolé par distillation sous pression réduite ($85^\circ C/18$ mmHg). Injecté en chromatographie en phase vapeur (colonne SE30, injecteur à $270^\circ C$, four à $220^\circ C$), il se décompose totalement en deux produits VII et VIII (Schéma 1).

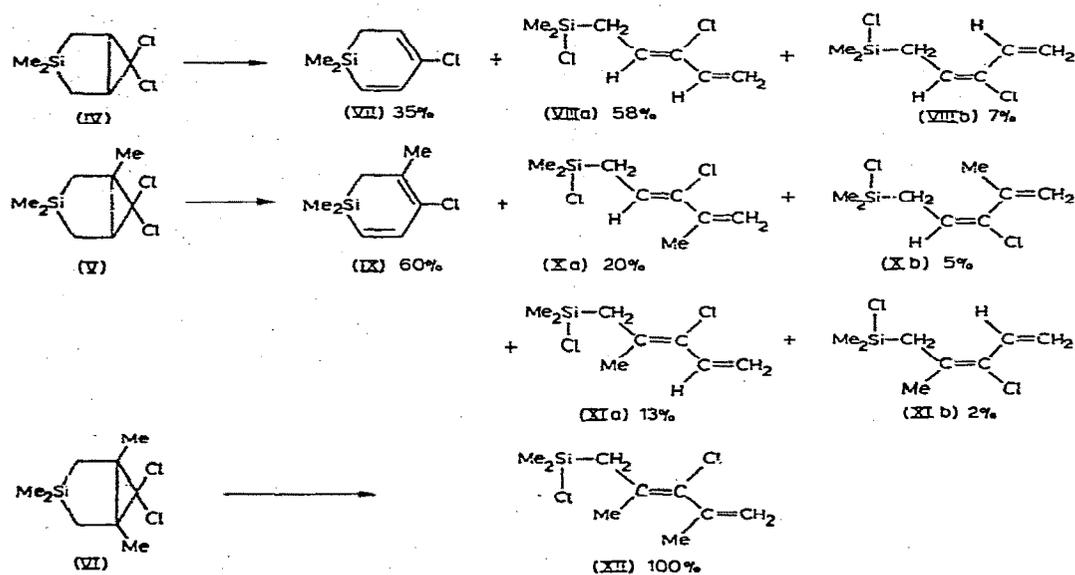
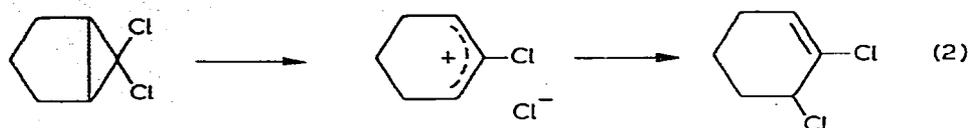


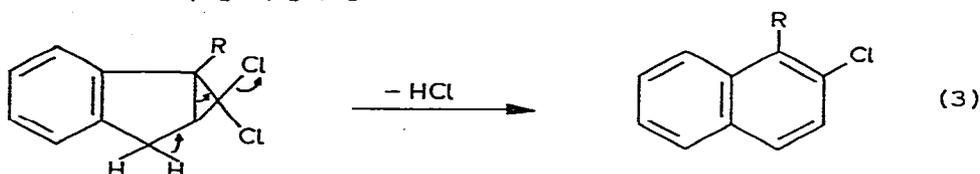
SCHÉMA 1. Décomposition thermique des composés IV—VI (les pourcentages sont calculés à partir des intégrations des signaux de RMN).

Pour expliquer la formation de ces composés siliciés, il nous a paru logique d'examiner les mécanismes publiés en séries carbonée et germaniée. Dans le cas des dérivés carbonés, deux mécanismes ont été proposés suivant la structure de la molécule cyclique de départ. Le premier processus (éq. 2) concerne des molécules saturées et fait intervenir un carbocation délocalisé qui conduit à un com-

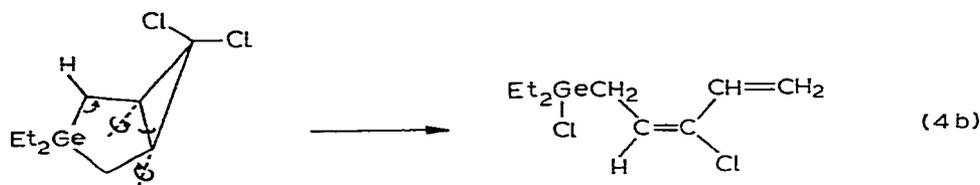
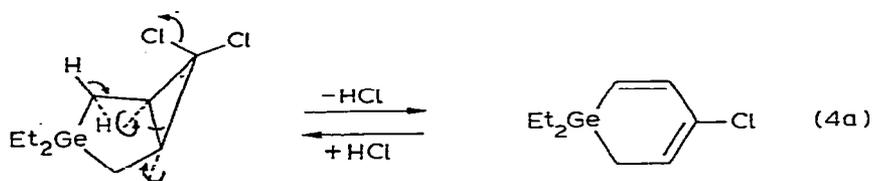
posé éthylénique dichloré [1,2]. Dans le cas de certaines molécules insaturées qui



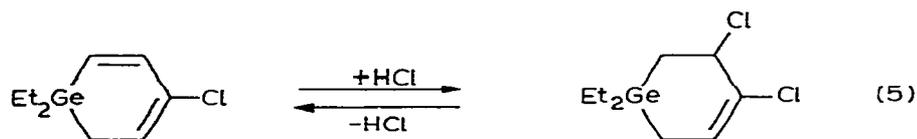
peuvent par réarrangement se stabiliser par conjugaison, on assiste à un départ de HCl selon un mécanisme concerté avec formation d'un composé diénique monochloré (éq. 3) [3,4].



Pour les dérivés germaniés, les mécanismes concertés (éq. 4a,b) ont été proposés [5].



L'existence possible d'un intermédiaire dichloré non isolé en équilibre avec le germacyclohexadiène a été suggéré (éq. 5) [6].



Sur le composé IV, des essais de thermolyse dans des conditions expérimentales différentes ont permis de préciser le rôle de HCl. En effet, quand on tente de minimiser l'intervention de HCl en pratiquant la thermolyse en phase gazeuse, on constate que le pourcentage relatif des produits VII et VIII tend, avec l'augmentation du débit du gaz vecteur, vers une limite: VII 35%, VIII 65%. Par contre, en tube scellé, la réaction donne un mélange dont la teneur en dérivé linéaire VIII croît avec la durée de thermolyse pour devenir univoque au bout de quelques heures. D'autre part, on retrouve les pourcentages limites obtenus

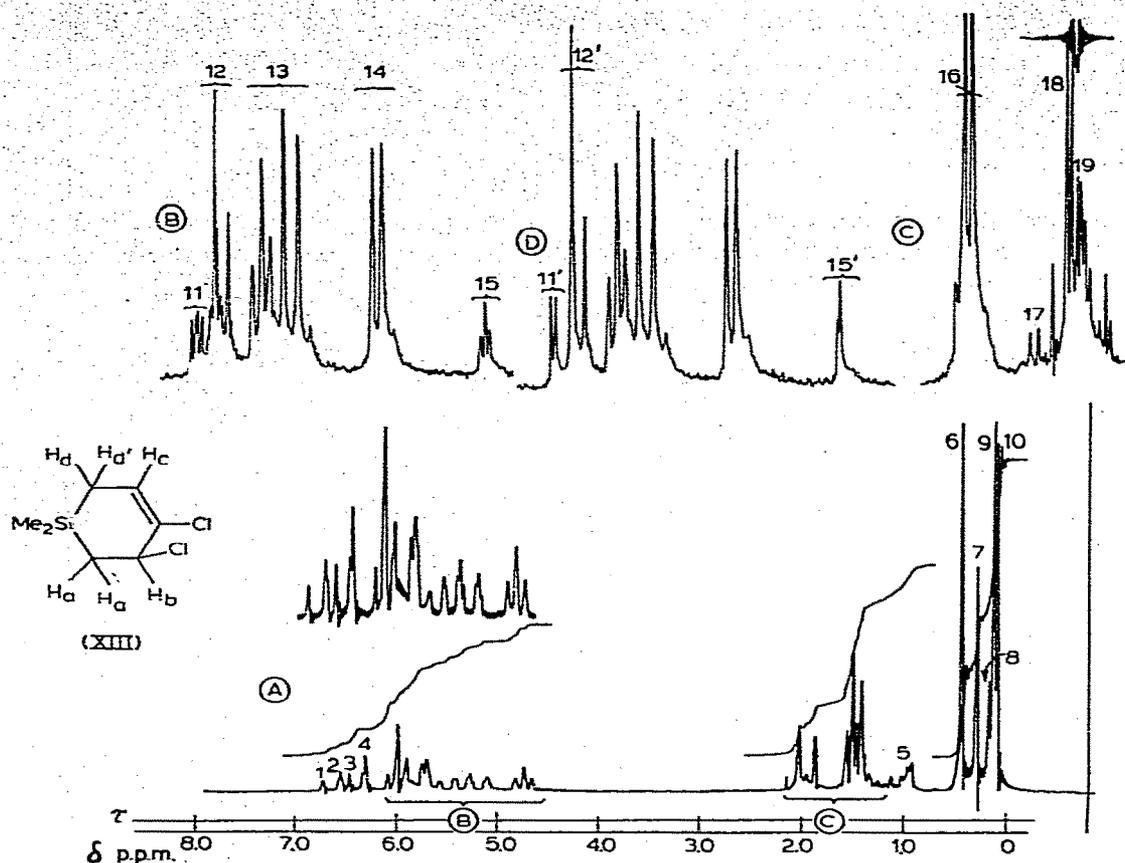


Fig. 1. Spectres RMN (^1H): VARIAN T 60 (spectre A); CAMECA 250 (spectres B, C, D). Les différents spectres ont été enregistrés après avoir chauffé le produit IV pendant 20 min à 115°C en tube scellé. On identifie d'abord les composés IV, VII et VIII en utilisant les attributions protoniques adoptées dans la partie expérimentale. Sur le spectre A, on attribue les signaux 1 à 10. Produit VII: signaux 2 et 4 (H_2), 9 (Me_2Si); dérivé VIII: signaux 1, 2, 3, 4 (H_c), 6 (Me_2Si); cycle IV: signaux 5 (CH_2SiCH_2), 8 et 10 (Me_2Si). Le produit intermédiaire XIII est caractérisé à ce niveau par les singulets 7 et 10 (Me_2Si).

Les parties B et C du spectre A ont également été enregistrées à 250 MHz. Nous avons fait les attributions suivantes: produit VII: signaux 12 (H_b, H_c) et 18 (2H_d); produit VIII: signaux 13 et 14 ($\text{H}_b, \text{H}_d, \text{H}_e$), 16 (2H_a), 17 ($2 \text{H}_a'$). L'intermédiaire XIII se caractérise par les signaux 11 (partie X d'un système AMX formé par les protons H_c, H_d et H_d'), 15 (triplet dû à $\text{H}_b, J_{ab} 4 \text{ Hz}$), 19 (massif complexe, $2 \text{H}_a, \text{H}_d, \text{H}_d'$). Quand on irradie partiellement le massif 19, on obtient le spectre D où l'on note que le signal 11' correspondant au signal 11 apparaît sous la forme d'un doublet (un seul des deux protons H_d ou H_d' a été irradié). On remarque également le singulet 15' correspondant au triplet 15.

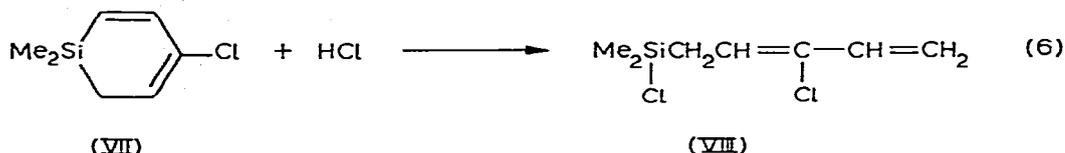
TABLEAU 1

LES POURCENTAGES RELATIFS DES COMPOSES VII, VIII, XIII

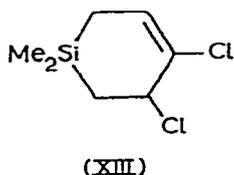
	A ^a	B ^b	C ^c
VII	25	25	25
VIII	75	60	50
XIII	0	15	25

^a A, tube scellé 115°C , 40 min. ^b B, tube scellé 115°C , 30 min; pourcentages calculés pour un taux de transformation de IV égal à 80%. ^c C, tube scellé 115°C , 20 min; pourcentages calculés pour un taux de transformation de IV égal à 50%.

en phase vapeur lorsqu'on effectue l'expérience en tube scellé en présence de triéthylamine. Enfin, nous avons observé qu'un excès d'acide chlorhydrique gazeux transforme totalement à 20°C VII en VIII (éq. 6). Lorsqu'on utilise un

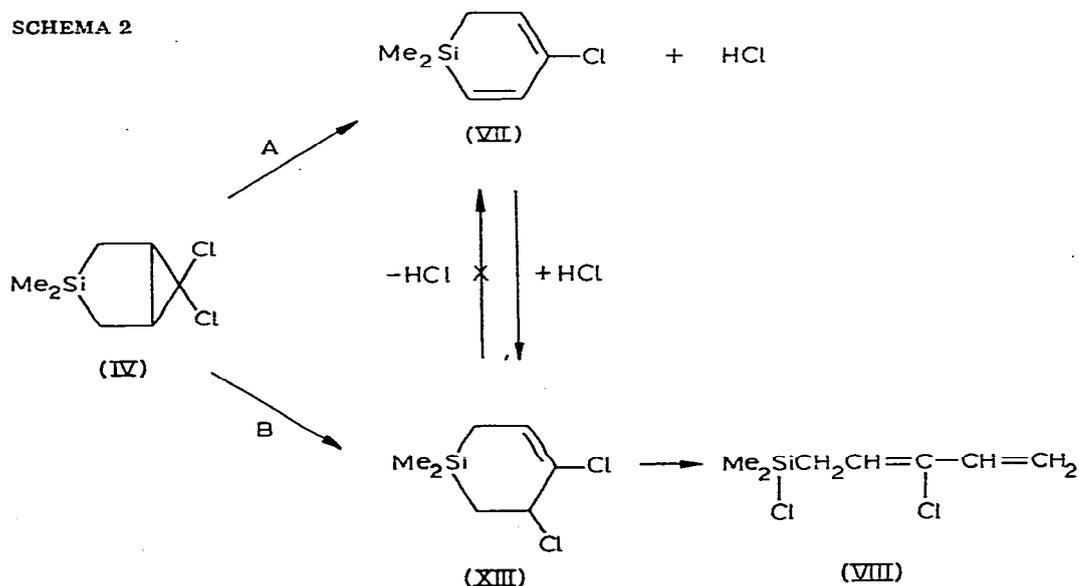


défaut de HCl gaz, on observe l'apparition d'un nouveau composé XIII dans le mélange VII + VIII. Nous retrouvons (Fig. 1) les signaux caractéristiques de cet



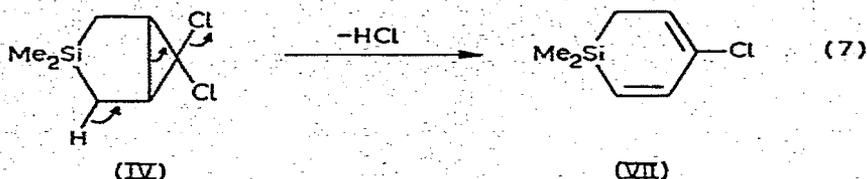
intermédiaire dichloré cyclique XIII quand on effectue une réaction de thermolyse partielle en tube scellé du composé IV. Les pourcentages des produits VII, VIII et XIII figurant dans le Tableau 1 permettent de penser que le cycle XIII se décompose de façon univoque en dérivé linéaire VIII par β -décomposition. Il faut noter que le produit XIII n'a pu être isolé, quelque soit la méthode de formation envisagée. L'ensemble de ces premiers résultats, obtenus à partir de IV, peuvent être résumés dans le schéma réactionnel 2.

SCHEMA 2



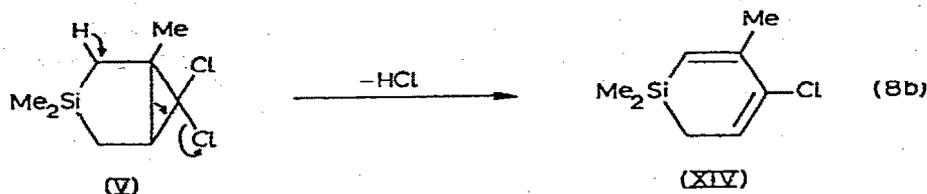
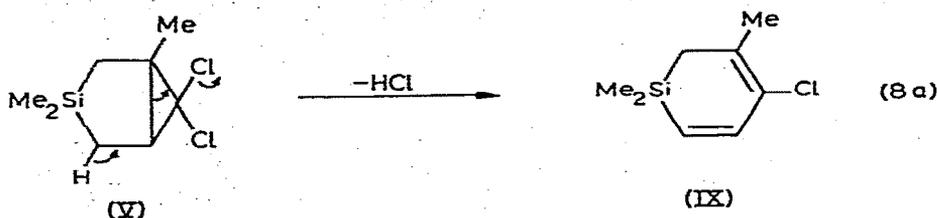
Deux chemins réactionnels A et B, indépendants, conduisent d'une part à la formation du cyclohexadiène VII et, d'autre part, au cyclohexène XIII. Nous avons en effet observé (Tableau 1) que VII ne provenait pas de XIII par déchlor-

hydratation. Le cycle monochloré VII peut donc résulter d'un mécanisme concerté favorisé par le système $\sigma + \pi$ $\text{Si} \cdots \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{C}$ qui s'établit dans un tel cycle (éq. 7).

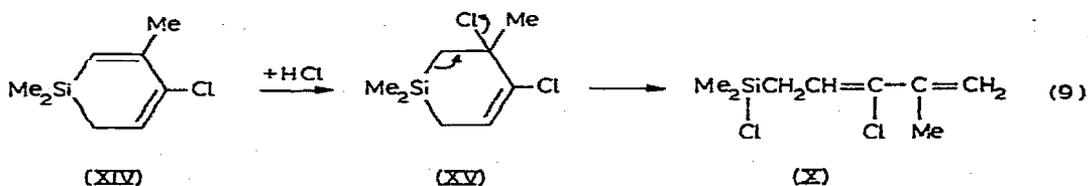


Le dérivé V se décompose totalement à la distillation sous pression réduite en IX + X + XI. Ces trois produits ont été séparés en CPV et leurs caractéristiques spectrales sont décrites dans la partie expérimentale.

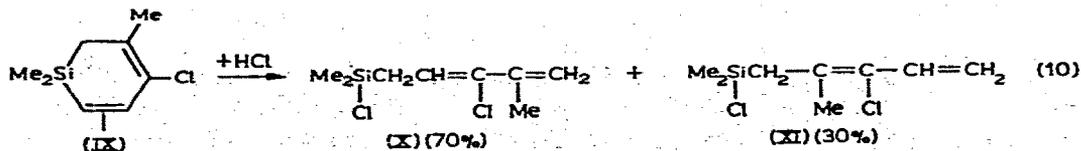
Le mécanisme concerté, décrit précédemment, appliqué au composé V, devrait conduire à deux isomères de position (éq. 8a,b). Or, dans le mélange



réactionnel, seul le cyclohexadiène IX a pu être caractérisé. L'absence du dérivé XIV s'explique vraisemblablement par sa grande réactivité vis à vis de l'acide chlorhydrique formé in situ. En effet, la présence du groupe méthyle sur la double liaison en α de l'hétéroatome favorise la fixation de HCl. Le composé cyclique dichloré XV, ainsi formé, subirait alors une β -décomposition rapide et totale (éq. 9).



Pour expliquer la formation de X à côté de XI, dans l'action de HCl gaz sur IX selon la réaction 10 nous sommes également amenés à envisager un méca-



nisme par carbocation délocalisé (Schéma 3). Nous avons pu caractériser le cyclohexène dichloré XVI (Fig. 2) résultant d'un défaut d'acide chlorhydrique sur IX. Le composé XV n'a pu être mis en évidence, la réaction de décyclisation par β -décomposition étant sans doute accélérée par la présence du groupe méthyle sur le carbone, en β de l'hétéroélément, portant le chlore. Les valeurs des pourcentages relatifs de X et XI (70/30), résultent très probablement de l'existence transitoire de deux carbocations différents, l'un tertiaire, l'autre secondaire.

Dans le cas du composé bicyclique VI, nous avons observé une décomposition exothermique et univoque, déjà signalée [5], qui conduit au dérivé linéaire XII en absence de solvant. Par contre, en milieu dilué, la réaction de β -décyclisation intermoléculaire est beaucoup plus lente et permet de caractériser VI par RMN à côté du composé XII. Ce résultat est en accord avec les schémas réactionnels 1-3 et souligne le rôle des groupements méthyles dans le processus de décomposition.

Nous pouvons proposer le schéma réactionnel 4 valable dans les trois cas envisagés et qui permet d'expliquer l'ensemble des produits obtenus.

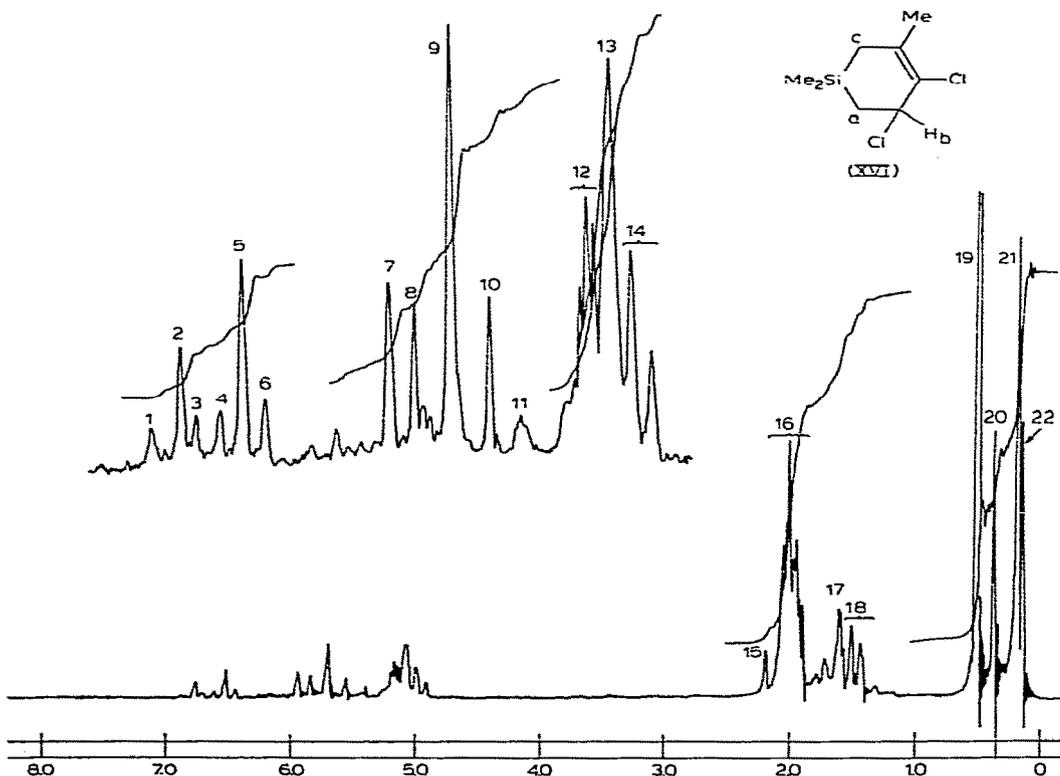
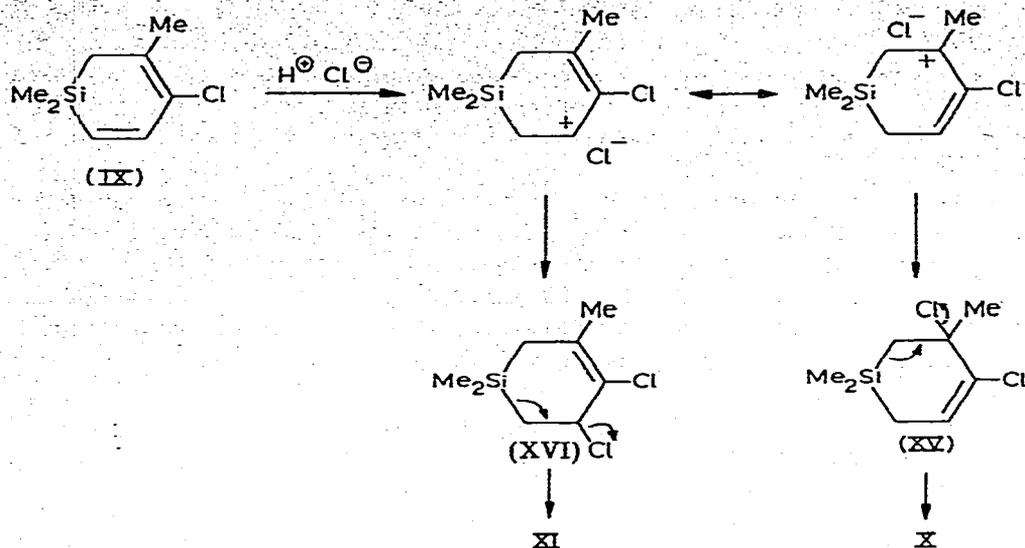
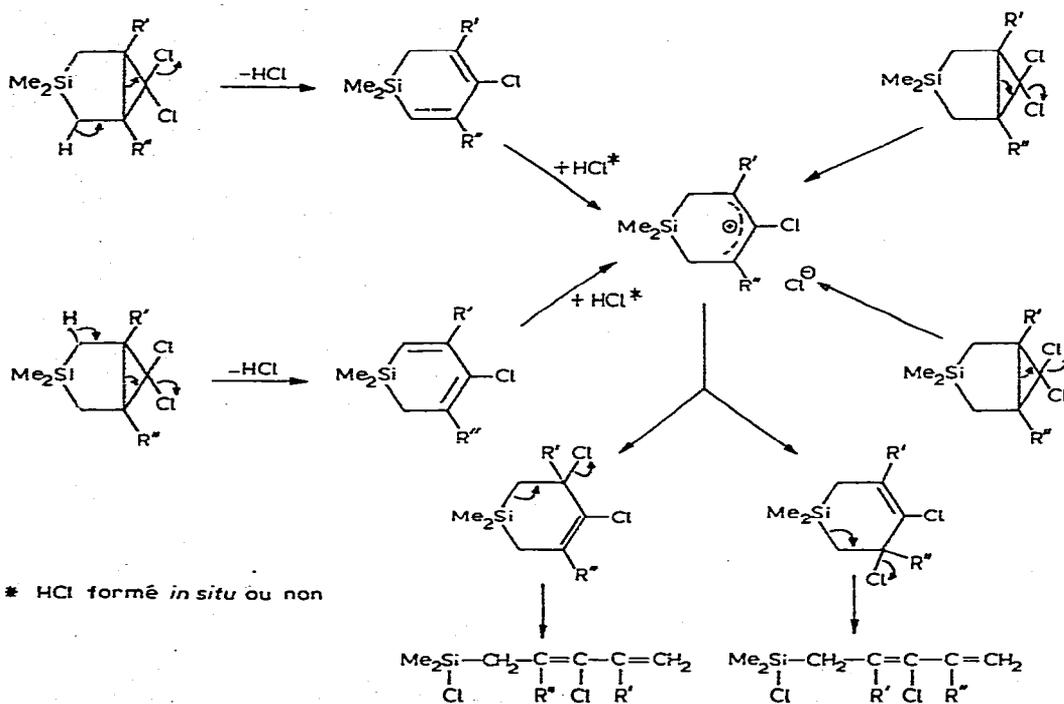


Fig. 2. Spectres RMN (^1H); (Varian T 60, solvant CCl_4). Spectres de IX + HCl gaz en défaut. On repère les signaux de IX, X, XI selon les attributions données dans la partie expérimentale. IX: signaux 2, 5, 7, 9 (H_a , H_b), 16 (Me-C), 17 (2 H_d), 21 (Me_2Si). X: signaux 8, 9, 10 (H_b), 12 et 13 (H_d , H_e), 16 (2 H_a , Me-C), 19 (Me_2Si). XI: 1, 3, 4, 6 (H_e), 11 (H_d , H_e), 15 (2 H_a), 16 (Me_b), 19 (Me_2Si). Le produit intermédiaire XVI est caractérisé par les signaux 18 (2 H_a) (doublet, J_{ab} 4 Hz), 14 (H_b), (triplet partiellement masqué par le signal 13, J_{ba} 4 Hz). Les protons de Me-C et 2 H_c donnent des signaux dans le massif 16. Les protons de Me_2Si donnent deux singulets 20 et 22. L'irradiation du signal 18 transforme le triplet 14 en singulet.

SCHEMA 3



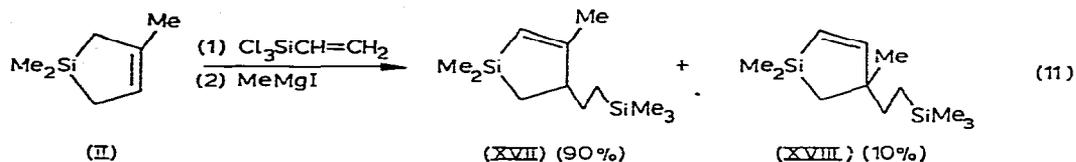
SCHEMA 4



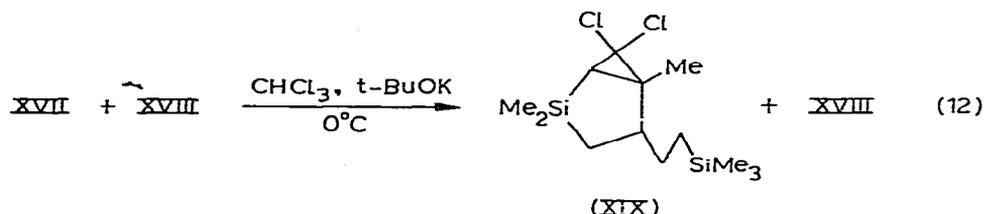
Triméthyl-2,2,5 sila-2 éthytriméthylsilyl-4 dichloro-6,6 bicyclo[3.1.0]hexane

Nous avons, à titre de comparaison, envisagé la réaction du dichlorocarbène sur les silacyclopentènes- α non substitués au niveau de la double liaison. Ceux-ci,

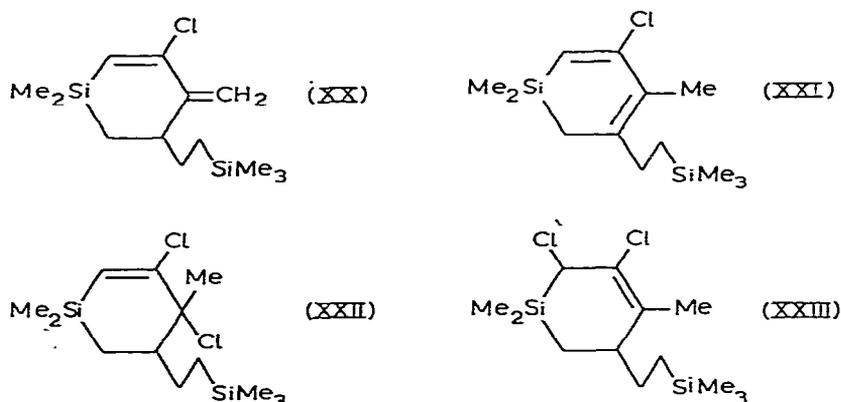
beaucoup moins réactifs que les silacyclopentènes- β correspondants, ne fixent pas CCl_2 à 0°C (méthode de Doering-Hoffmann), ni à 20°C (méthode de transfert de phase [7]). L'étude qui précède ayant montré l'accroissement de réactivité apporté par un groupement méthyle, nous avons synthétisé un silacyclopentène- α convenablement substitué. Une réaction d'ène-synthèse conduit au cycle recherché (90%) et à son isomère (10%) selon l'éq. 11.



La réaction de Doering-Hoffmann permet, à partir du composé XVII, d'isoler le dérivé ponté dichloré XIX. Le silacyclopentène XVIII ne réagit pas dans ces conditions (eq. 12).



Compte tenu des résultats précédents, les produits susceptibles de se former dans la réaction de thermolyse de XIX sont les cycles mono- ou di-chlorés XX-XXIII.



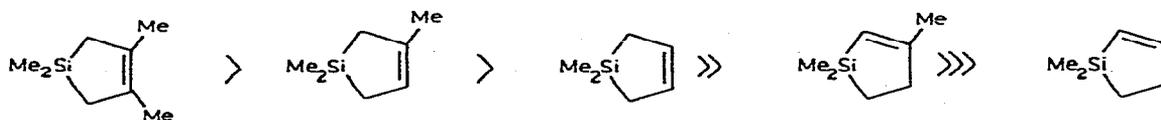
Le spectre RMN du mélange obtenu ne présente pas de signal caractéristique d'un groupement Me_2SiCl , ce qui exclut toute structure linéaire. Ce résultat est compatible avec l'absence d'un atome de chlore sur un carbone sp_3 en β de l'hétéroatome.

En CPV, on peut isoler, d'une part, un produit majoritaire (70%) qui sera identifié à XX et, d'autre part, une fraction (30%) pouvant renfermer les composés XXII et XXIII, inséparables par cette méthode. Nous n'avons pas observé la formation du cycle monochloré XXI.

Conclusion

L'étude des réactions de thermolyse des composés pontés dichlorés bicycliques du silicium a permis de mettre en évidence l'existence d'intermédiaires cycliques β -chlorés XIII et XVI. Un tel intermédiaire n'avait pu être décelé en série germaniée, sans doute en raison de phénomènes de β -décomposition plus accentués avec le germanium qu'avec le silicium [8]. D'autre part, l'étude des produits de thermolyse issus du composé bicyclique V nous a amenés à postuler, à côté d'un mécanisme concerté, un mécanisme par carbocation délocalisé.

L'ordre observé de réactivité des silacyclopentènes étudiés, vis à vis de CCl_2 , est le suivant:



Il apparaît que la position de la double liaison par rapport à l'hétéroatome et la présence de groupes méthyles jouent un rôle important. Une double liaison en α du silicium est désactivée par effet $p_\pi-d_\pi$ (comparativement à une liaison éthylénique en β). Les groupes méthyles, par effet inducteur, favorisent l'addition électrophile du dichlorocarbène.

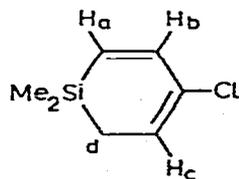
À côté des problèmes mécanistiques intéressants que soulèvent ces réarrangements thermiques, s'ajoute un intérêt synthétique. En effet, il s'avère maintenant possible de passer de la série des sila-1 cyclopentènes-3 à la série des sila-1 cyclohexadiènes-2,4.

Partie expérimentale

Synthèse et réarrangement thermique du diméthyl-3,3 sila-3 dichloro-6,6 bicyclo[3.1.0]hexane (IV)

On introduit 25 g de CHCl_3 , goutte à goutte, dans une solution pentanique (200 ml), maintenue à 0°C et agitée magnétiquement, de 11.2 g de cycle β -éthylénique (I) et de 15.0 g de *t*-BuOK. On laisse revenir le mélange à 20°C , hydrolyse, extrait au pentane, sèche sur CaCl_2 et évapore les solvants. A la distillation, on sépare 2 g de cycle I non transformé et 8.4 g de bicyclic IV. Rdt. 43%. Eb. $85-88^\circ\text{C}/18$ mmHg. n_D^{20} 1.4960. Spectre IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH}$ cyclopropanique) 3020, $\nu(\text{C}-\text{C}$ cyclopropanique) 1040 et 860. Spectre RMN (δ , ppm) (en solution dans CCl_4 , référence TMS): deux singulets 0.10 et 0.16 (Me_2Si); un massif 1.0 ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2$); un massif 2.0 (2 CH cyclopropaniques). L'injection de IV en CPV (colonne SE30, 20 pieds, injecteur à 270°C , four à 140°C) permet d'isoler VII et VIII.

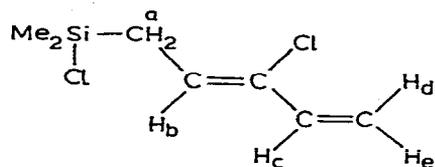
Diméthyl-1,1 sila-1 chloro-4 cyclohexadiène-2,4 (VII). n_D^{20} 1.4996. Spectre IR



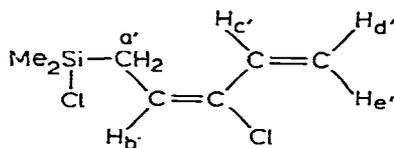
(VII)

(cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1550. Spectre RMN (δ , ppm): singulet 0.13 (Me_2Si); doublet 1.53 (2 H_d , J_{cd} 6 Hz); triplet dédoublé 6.10 (H_c , J_{cb} 1 Hz); ce signal est en partie masqué par la partie AB du système ABX formé par H_a , H_b et H_c ; δ_a 6.05, δ_b 6.60, J_{ab} 14, J_{bc} 1, J_{ac} 0 Hz.

Diméthylchlorosilyl-1 chloro-3 pentadiène-2,4 (VIII). n_D^{20} 1.5020. Spectre IR



(VIII a) (90%)



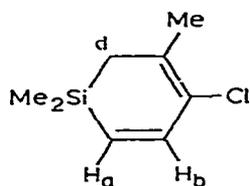
(VIII b) (10%)

(cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625 et 1585. Spectre RMN (δ , ppm): singulet 0.40 (Me_2Si); doublet 1.65 (2 $\text{H}_{a'}$, $J_{a'b'}$ 10 Hz); doublet 1.95 (2 H_a , J_{ab} 10 Hz); l'intégration de ces deux signaux donne les pourcentages indiqués; massif complexe entre 5.15 et 6.0 (H_b , H_d , H_e et $\text{H}_{b'}$, $\text{H}_{d'}$, $\text{H}_{e'}$); quatre pics entre 6.35 et 6.85 (H_c et $\text{H}_{c'}$), $J_{cd} = J_{c'e'}$ 17, $J_{ce} = J_{c'a'}$ 10 Hz.

Synthèse et réarrangement thermique du triméthyl-1,3,3 sila-3 dichloro-6,6 bicyclo[3.1.0]hexane (V)

L'introduction de 25 g de CHCl_3 sur 12.6 g de cycle II et 15.0 g de t-BuOK permet, dans les conditions précédemment décrites, de préparer le composé V que l'on peut caractériser avant distillation. Spectre RMN (δ , ppm): deux singulets 0.20 et 0.25 (Me_2Si); massif à 1.2 ($\text{CH}_2\text{-Si-CH}_2$); singulet 1.5 (Me-C) dans un massif entre 1.4 et 1.6 (CH cyclopropanique). A la distillation, on recueille un mélange de trois produits (10.8 g) (Eb. 52–69°C/0.5 mmHg) que l'on sépare par CPV. (colonne SE30, 20 pieds, injecteur à 270°C, four à 150°C).

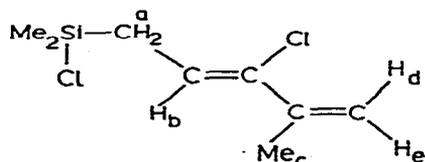
Triméthyl-1,1,5 chloro-4 sila-1 cyclohexadiène-2,4 (IX). n_D^{20} 1.5032. Spectre



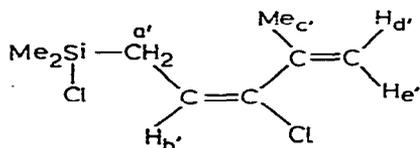
(IX)

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1550 et 1610. Spectre RMN (δ , ppm): singulet 0.10 (Me_2Si); deux singulets élargis 1.55 (2 H_d) et 2.0 (Me-C); H_a et H_b donne un système AB, δ_a 5.75, δ_b 6.75, J_{ab} 14 Hz. Ce composé γ -chloré a été également isolé en traitant le mélange IX + X + XI, dilué dans du pentane, par une solution de soude à 30%, qui transforme X et XI en siloxanes à haut point d'ébullition. Le cycle IX distille à 76°C/16 mmHg.

Diméthylchlorosilyl-1 méthyl-4 chloro-3 pentadiène-2,4 (X). n_D^{20} 1.4848.



(X a) (80%)

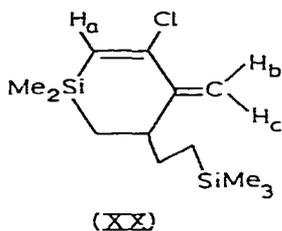


(X b) (20%)

5.70, δ_b 6.30, J_{ab} 10 Hz. L'intégration des signaux dûs aux protons éthyléniques permet de doser XVII/XVIII 90/10.

(2) On ajoute 5.5 g de CHCl_3 à la solution pentanique (50 ml) de 5.5 g de cycles XVII + XVIII et 3.1 g de *t*-BuOK à 0°C. On opère de façon habituelle et recycle trois fois le liquide obtenu avec les mêmes quantités de CHCl_3 et de *t*-BuOK. On obtient 1.0 g de cycle XVIII, Eb. 75°C/0.1 mmHg et 2.0 g de cycle XIX, Eb. 124°C/0.2 mmHg; n_D^{20} 1.4838. Spectre IR (cm^{-1}): $\nu(\text{CH}$ cyclopropanique) 3000, $\nu(\text{C}-\text{C}$ cyclopropanique) 850–880. Spectre RMN (δ , ppm): quatre singlets 0.0 (Me_3Si), 0.13 (MeSi), 0.26 (MeSi), 1.40 (MeC).

(3) On injecte en CPV (colonne SE30, 20 pieds, injecteur à 270°C, four à 210°C) le produit XIX et isole le cycle XX. n_D^{20} 1.4903. Spectre IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1540. Spectre RMN (δ , ppm): singlets 0.0 (Me_3Si), 0.10 (MeSi), 0.17 (MeSi); massif complexe entre 0.2 et 2.7; trois singlets élargis 5.15 (H_c), 5.65 (H_b) et 6.05 (H_a).



Bibliographie

- 1 J. Sonnenberg et S. Winstein, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 748.
- 2 W.R. Moore, W.R. Moser et J.E. La Prade, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2200.
- 3 W.E. Parham et H.E. Reiff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1177.
- 4 W.E. Parham, H.E. Reiff et P. Scharzentruber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1437.
- 5 D. Seyferth, T.F. Jula, D.C. Mueller, P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 657.
- 6 See réf. 19 of réf. 5 ci-dessus.
- 7 M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.*, 53 (1969) 4659.
- 8 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 147.