

Journal of Organometallic Chemistry, 181 (1979) 285—291
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE REGIOSPECIFIQUE, D'ALCENYLFLUOROSILANES ET DE CETONES β,γ - ET γ,δ -ETHYLENIQUES SILICIEES A PARTIR DE SILA-1 CYCLOPENTENES-3 ET DE SILA-3 BICYCLO[3.1.0] HEXANES

MICHELINE GRIGNON-DUBOIS*, JACQUES DUNOGUES et RAYMOND CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (no. 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France).

(Reçu le 7 mai 1979)

Summary

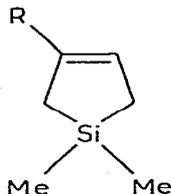
Studies of the electrophilic substitution on two 1-sila-3-cyclopentenes and their cyclopropane homologues revealed the important role of silicon and provided a new route to alkenylfluorosilanes and novel β,γ - or especially γ,δ -unsaturated silylated ketones.

Résumé

L'action d'électrophiles sur deux sila-1 cyclopentènes-3 et leurs homologues cyclopropaniques a permis de mettre en évidence le rôle fondamental du silicium en substitution électrophile et a débouché sur une synthèse originale d'alcénylfluorosilanes et de nouvelles cétones β,γ - et surtout γ,δ -éthyléniques siliciées.

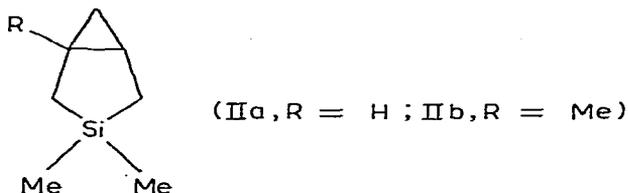
Introduction

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que les sila-1 cyclopentènes-3 subissaient une ouverture du cycle sous l'action de MeSO_3H [1], HCl [2] ou des agents acylants [3]. Nous avons ainsi proposé une synthèse du (butène-3) yldiméthylchlorosilane [1] et de cétones éthyléniques β -siliciées [3]. Nous avons poursuivi ces travaux en utilisant un autre électrophile, $(\text{MeCOOH})_2$, BF_3 , et obtenu à partir de Ia et Ib des alcénylfluorosilanes avec des rendements très élevés.



(Ia, R = H; Ib, R = Me)

Par ailleurs dans le contexte de nos études en série cyclopropanique [4-6], nous avons envisagé le cas de leurs homologues bicycliques IIa et IIb, peu étudiés jusqu'ici.



Signalons toutefois que la scission par HCl de IIa avait été réalisée par Manuel, Mazerolles et al. [7]. Pour notre part, nous avons réalisé l'acétylation de IIa et IIb par des réactifs appropriés ainsi que leur scission par $(\text{MeCOOH})_2, \text{BF}_3$.

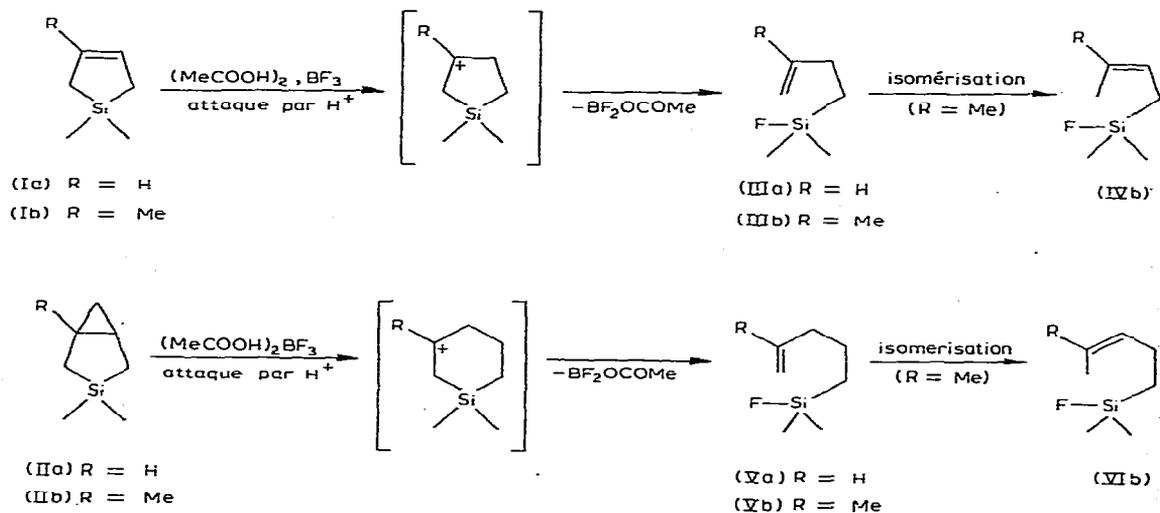
Nous rapportons ici l'ensemble des résultats obtenus dans ce domaine.

Résultats

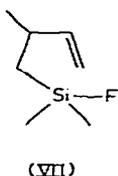
(1) Action de $(\text{MeCOOH})_2, \text{BF}_3$

Le Schéma 1 et le Tableau 1 résument les résultats obtenus et les rendements.

SCHEMA 1



L'utilisation de CCl_4 comme solvant dans le cas de Ib conduit à



VII (à côté de IVb). Globalement VII correspond à une addition anti-Markofnikov. La réaction commencerait dans ce cas par une attaque au niveau du silicium.

TABLEAU 1

SCISSON PAR $(\text{MeCOOH})_2 \cdot \text{BF}_3$ DE Ia, Ib ET IIa, IIb

Produit de départ	Solvant	Produits obtenus (rdt) ^a
Ia	Et_2O	IIIa (90%)
Ib	Et_2O	IIIb (90%) + IVb (trace)
	CCl_4	VII (60%) + IVb (32%)
IIa	Et_2O	Va (93%)
IIb	Et_2O	Vb (45%) + VIb (45%)
	CCl_4	Vb (18%) + VIb (72%)

^a Le rendement global atteint ou dépasse 90% dans tous les cas.

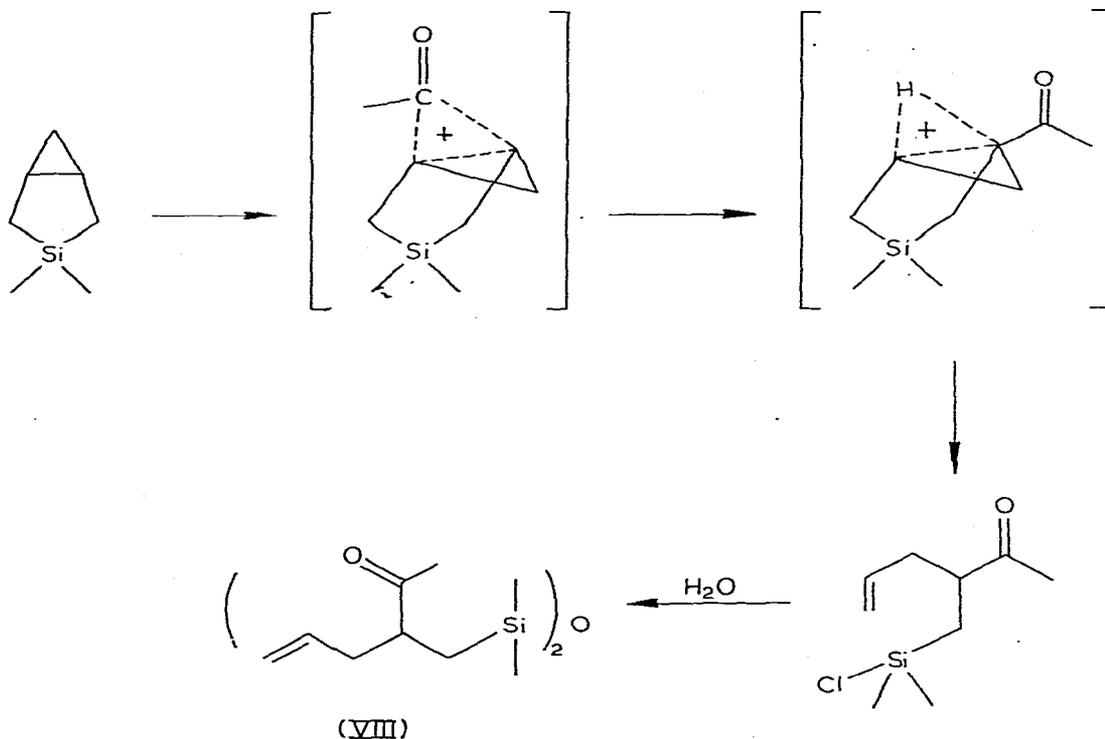
Notons que MeCOOH utilisé seul ne réagit pas sur I et II dans nos conditions opératoires.

Les résultats obtenus avec I et II peuvent être comparés à ceux obtenus par Manuel, Mazerolles et al. avec les germa-1 cyclopentènes-3 [8].

(2) Acétylation de IIa

Nous avons choisi $\text{MeCOCl}/\text{AlCl}_3$ qui est l'agent d'acétylation le plus courant. La réaction, univoque, a lieu avec rupture de la liaison 1,5. Après hydrolyse, nous isolons la cétone VIII avec 80% de rendement. Le mécanisme proposé dans le Schéma 2 rend compte de ce résultat.

SCHEMA 2

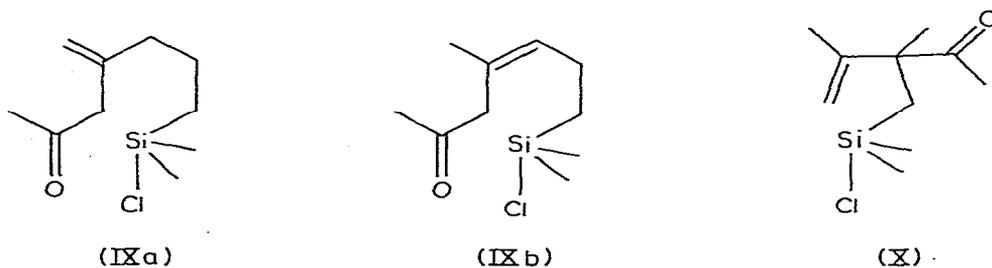


La liaison la plus nucléophile est donc la liaison 1,5 ce qui est logique compte-

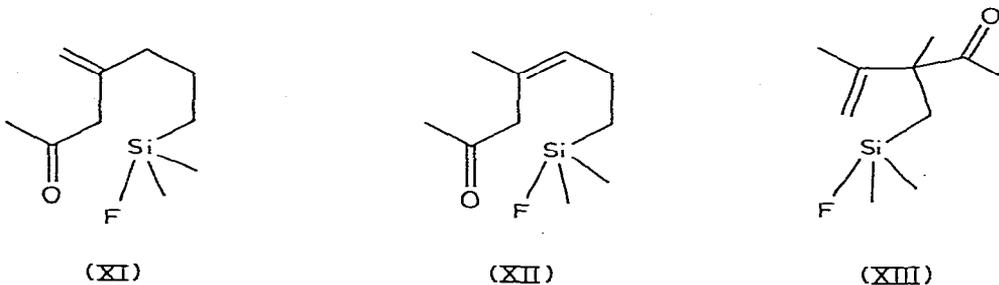
tenu de l'effet fortement donneur d'un groupement CH_2Si . Son attaque conduit au développement dans l'état de transition d'une charge positive en β du silicium.

(3) Acétylation de I**b**

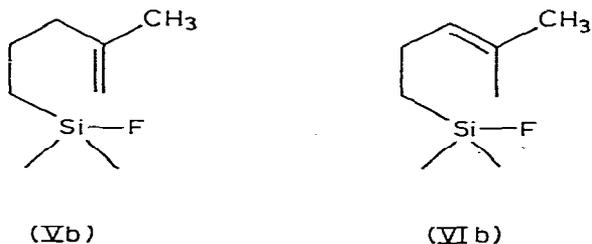
I**b** plus fragile que I**a** conduit, dans les mêmes conditions, à un mélange de produits lourds non identifiés: lorsqu'il est confronté à $\text{MeCOCl}/\text{AlCl}_3$, le rendement en produits primaires d'acylation n'excède pas 10%. Il semblerait qu'il s'agisse d'un mélange de trois produits:



Nous avons alors utilisé $(\text{MeCO})_2\text{O}/\text{BF}_3$ agent d'acétylation beaucoup plus doux que $\text{MeCOCl}/\text{AlCl}_3$. Dans ces conditions, nous avons obtenu 3 cétones éthyléniques XI—XIII (proportions relatives 20/30/50, rendement global 60%)

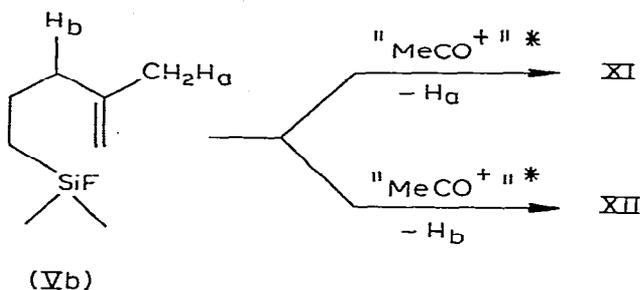


à côté des fluorosilanes Vb et VIb (rdt. 20%).

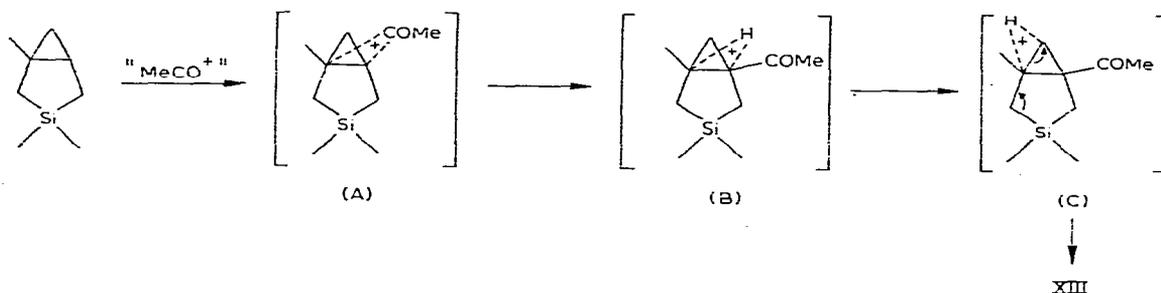


L'obtention de ces derniers implique la formation d'acide acétique qui, en présence de BF_3 réagirait avec I**b** pour donner Vb et VIb selon le processus précédemment décrit. Cela suppose l'élimination d'un proton (et non du silicium) dans un stade intermédiaire, comme nous l'avons observé parfois lors de l'acétylation des silacyclopentènes par $(\text{MeCO})_2\text{O}/\text{BF}_3$ [3].

La formation de XI et XII s'interprète à partir de Vb (ces réactions s'effectuent de façon concertée [9]).



Enfin XIII pourrait se former directement à partir de Iib selon un processus classique en série cyclopropanique [10]:



Soulignons que le passage de B à C serait favorisé par l'éloignement de la charge du groupe carbonyle, l'obtention de XIII à partir de C correspondant à une évolution normale en série organosilicique.

Conclusion

L'intérêt de ce travail se situe au niveau synthétique d'une part et sous l'angle d'une meilleure compréhension de la réactivité des allyl- et cyclopropylméthylsilanes d'autre part.

Au point de vue synthétique, nous proposons une méthode de préparation d'alcénylfluorosilanes avec des rendements très élevés à partir de sila-1 cyclopentènes-3 très faciles d'accès [11]: on peut ainsi accéder aux butène-3 yl fluorosilanes. La cyclopropanation préalable des deux silacyclopentènes envisagés conduit, après scission, à des pentène-4 yl fluorosilanes.

En outre, dans des conditions douces, on peut accéder à des substrats siliciés polyfonctionnels et en particulier des cétones β,γ - ou γ,δ -éthyléniques.

Au point de vue des processus réactionnels, ces résultats mettent en évidence le rôle du silicium sur l'orientation de la réaction dans le cas des sila-1 cyclopentènes-3 et sur le sens de l'ouverture du cycle à 3 chaînons sur les dérivés silabicycliques correspondants.

Partie expérimentale [12]

Scission avec $(\text{MeCOOH})_2$, BF_3

A une solution, refroidie à 0°C , de 0.03 mol de dérivé silicié dans 30 cm^3

de Et_2O ou CCl_4 , on additionne, à l'aide d'une seringue, 0.03 mol du complexe $(\text{AcOH})_2, \text{BF}_3$. La réaction est pratiquement instantanée. On laisse cependant les réactifs en contact pendant une demi-heure: tout le produit de départ a alors réagi. Le mélange réactionnel est ensuite versé sur de la glace, extrait à l'éther et lavé jusqu'à neutralité avec une solution de bicarbonate de sodium. Après séchage sur MgSO_4 , le solvant est distillé sous pression atmosphérique. Le résidu est un liquide jaune pâle constitué du fluorosilane presque pur. La purification est complétée par passage sur une petite colonne de SiO_2 (éluant pentane).

Réactions d'acétylation

Les acétylations sont effectuées à la rampe à vide sous atmosphère d'argon.

Tous les réactifs sont soigneusement distillés avant leur utilisation: MeCOCl est distillé sur magnésium; $(\text{MeCO})_2\text{O}$ est porté au reflux sur P_2O_5 pendant 2 heures, puis distillé, CH_2Cl_2 est dégazé puis distillé sur CaCl_2 sous atmosphère d'argon; $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ est distillé sous argon; AlCl_3 est dégazé une nuit sous 0.5 mmHg*.

TABLEAU 2

DONNEES RMN CONCERNANT LES COMPOSES III-VIII ET XI-XIII^b

Composé no.	
IIIa	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.20; m (2H) à 0.8; m (2H) à 2; spectre ABC (3H): A à 4.8, B à 5, C (12 raies) de 5.5-6.1.
IIIb	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.18; m (2H) à 0.5; signal large (3H) à 1.7; m (2H) à 2; signal large (2H) à 4.6.
IVb	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.2; m (2H) à 1.5; s élargi (3H) à 1; s élargi (3H) à 1.6, t élargi (1H) à 5.
Va	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.25; m (2H) à 0.7; m (2H) à 1.5; m (2H) à 2.2; spectre ABC (3H), A à 4.9, B à 5.1, C (12 raies) 5.5-6.1.
Vb	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.25; m (4H) 0.85; s élargi (3H) à 1.66; m (2H) à 2; signal large (2H) à 4.6.
Vib	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.25; m (2H) à 0.8; s élargi (3H) à 1.55; s élargi (3H) à 1.66; t élargi (1H) à 5.
VII	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.18; d (3H) à 1; m (1H) à 2.3; spectre ABC (3H); A à 4.6, B à 4.95, C (8 raies) 5.4-6.
VIII	RMN ^1H (CCl_4): s (2 X 6H) à 0.1; m (2 X 2H) à 0.7; s (2 X 3H) à 2; m (2 X 2H) à 2.3; m (2 X 1H) à 2.8; spectre ABC (2 X 3H): A à 4.8 B à 5, C (12 raies) 5.5-6. RMN ^{13}C (CDCl_3): q (CH_3Si) à 0; q (CH_3Si) à 0.18, t (CH_2Si) à 18.86; q ($\text{CH}_3\text{-CO}$) à 27.32; t ($\text{CH}_2\text{-C=}$) à 37.55; d (CH-CO) à 46.93; t ($\text{CH}_2\text{=C}$) à 115.94 d (CH=) à 134.56; s (C=O) à 210.40.
XI	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0; m (4H) à 0.7; m (2H) à 2; s (3H) à 2; signal large (2H) à 2.75; signal large (2H) à 4.8.
XII	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0; m (4H) à 0.7; signal large (3H) à 1.7; m (2H) à 2; s (3H) à 2; signal large (2H) à 2.65; t élargi (1H) à 5.
XIII	RMN ^1H (CCl_4): d (6H) à 0.25; m (2H) à 1; s (3H) à 1.35; signal large (3H) à 1.8; s (3H) à 2; signal large (2H) à 5.95.

^a Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R24 fonctionnant à 60 MHz. Le CHCl_3 , 7.27 ppm, est la référence interne, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet. Les spectres de RMN du ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Brüker, les signaux des groupes méthyles liés au silicium étant pris comme référence interne.

^b Ils présentent tous en RMN du proton un doublet centré à 0.25 ppm (6H, J 6.5 Hz) caractéristique du groupement $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$.

* L'utilisation d' AlCl_3 sublimé n'améliore en rien les résultats.

(a) *Acétylation par $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$* . Dans un ballon à tubulure latérale, on place 0.02 mol de AlCl_3 que l'on recouvre par 20 cm³ de CH_2Cl_2 . L'ensemble étant refroidi à 0°C, on additionne 0.02 mol de CH_3COCl .

Au bout d'une heure à 0°C le complexe est rapidement dégazé.

Le substrat (0.019 mol) en solution dans 10 cm³ de CH_2Cl_2 est alors additionné à -90°C. Puis on laisse la température remonter à 0°C (durée 2 h).

Le chlorure de méthylène est en partie éliminé sous pression réduite (trompe à eau). La solution restante est hydrolysée à -10°C (mélange glace/sel en présence de pentane).

La phase organique extraite au pentane est lavée avec une solution de NaHCO_3 puis à l'eau et séchée sur MgSO_4 .

Après évaporation du solvant, le résidu est un liquide jaune, constitué de la cétone attendue presque pure. Elle est purifiée par passage sur colonne de SiO_2 (éluant CHCl_3 /hexane 1/2).

(b) *Acétylation de Iib par $(\text{MeCO})_2\text{O}$, BF_3* . A 40 g de $(\text{MeCO})_2\text{O}$ refroidis à 0°C, on additionne 0.04 mol de $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$, le complexe est alors rapidement dégazé, puis la solution est refroidie à -70°C et l'on ajoute, goutte à goutte, 0.04 mol de Iib. On laisse remonter la température progressivement à 0°C (2 h environ). Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé à -10°C (glace/sel/carbonate de sodium). L'excès d'anhydride acétique est détruit par lavages successifs avec une solution de carbonate de sodium. La phase organique est extraite au pentane, lavée jusqu'à neutralité et séchée sur MgSO_4 .

Le mélange réactionnel est passé sur colonne de SiO_2 . Par élution au pentane on recueille 1.2 g des fluorosilanes Vb et Vlb (Rdt. 20%).

Par élution avec un mélange CHCl_3 /pentane = 1/3 on isole le mélange des cétones éthyléniques qui sont séparées par chromatographie préparative (colonne DC 410 taux d'imprégnation 10%, longueur 4 m, section 1/4 pouce).

Les résultats d'analyse spectrale (RMN du ¹H et ¹³C sont rassemblés dans le Tableau 2.

Bibliographie

- 1 R. Calas, P. Bourgeois, J. Dunogués, F. Piscioti et B. Arréguy, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2556.
- 2 B. Arréguy, Thèse de spécialité, Bordeaux, 1973.
- 3 M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 31.
- 4 M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1197.
- 5 M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *Synthesis*, 11 (1976) 737.
- 6 a. M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *J. Chem. Research*, (1979) 6. b. M. Grignon-Dubois, J.-P. Pilot, J. Dunogués, N. Duffaut, R. Calas et B. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1977) 135.
- 7 M. Lesbre, G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C14.
- 8 G. Manuel, Thèse d'Etat, Toulouse, 1970.
- 9 M. Dubois et M. Cazaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 269.
- 10 (a) R.L. Baird et A.A. Aboderin, *Tetrahedron Lett.* (1963) 235; (b) R.L. Baird et A.A. Aboderin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 252; (c) W. Naegle et H. Haubenstock, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4283; (d) H. Hart et R.H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5030.
- 11 Voir [1] et réf. citées. Voiraussi, notamment, G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 4 (1974) 33.
- 12 La cyclopropanation des silacyclopentènes (préparés selon la réf. 1) a été effectuée selon la méthode de J. Rawson et I.T. Harrison (*J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2057), déjà utilisée dans cette série (voir réf. 7).