

*Journal of Organometallic Chemistry*, 197 (1980) 261–267  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESES DE DIMETHYL-1,2 SILACYCLOALCANES A ISOMERE GEOMETRIQUE PREFERENTIEL. CAS DES DERIVES FONCTIONNELS A LIAISON Si—N, Si—O OU Si—F

JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES, JACQUES CAVEZZAN,

*Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse-Cedex (France)*

JEAN-PAUL QUINTARD et MICHEL PEREYRE

*Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Etain, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France) (GRECO-FLOS du C.N.R.S.)*

(Reçu le 22 avril 1980)

### Summary

Syntheses of functional geometric stereo-models containing silacyclopentane or silacyclobutane groups with silicon—nitrogen, silicon—oxygen or silicon—fluorine bonds are reported.

Using the exchange reaction between hydrogeno- or fluoro-silanes and alkoxy- (or amino-)tin compounds, it is possible to obtain, for the first time, the *Z* isomer of 1-alkoxy- (or amino-)1,2-dimethylsilacycloalkanes. The amino derivatives of aminolithium ( $R_2NLi$ ) and hydrogenosilanes are also prepared.

### Résumé

Nous décrivons des méthodes de synthèses de stéréo-modèles géométriques fonctionnels dérivés du diméthyl-1,2 silacyclopentane et du diméthyl-1,2 silacyclobutane, à liaison silicium—azote, silicium—oxygène ou silicium—fluor.

En mettant en oeuvre la réaction d'échange entre les hydrogéné- ou fluoro-silanes et les alkoxy (ou amino) étains, il a été possible d'obtenir, pour la première fois, l'isomère *Z* des alkoxy (ou amino)-1-diméthyl-1,2 silacycloalcanes. Les dérivés aminés sont aussi préparés à partir des aminolithiens  $R_2NLi$  et des hydrogénéosilanes.

## Introduction

La synthèse et l'application de stéréo-modèles géométriques du silicium et du germanium ont été largement développées par certains d'entre nous au cours des dernières années [1-9 et réf. cit.]. Leur utilisation dans l'analyse de la stéréochimie des réactions au niveau de l'hétéroatome (Si, Ge) demande, autant que possible, la mise en oeuvre des deux isomères géométriques *Z* et *E* du réactant, afin de différencier les processus stéréospécifiques des processus stéréosélectifs [3,4,7-9].

La séparation de ces isomères dans le cas des dérivés à 4 ou 5 chaînons à liaison Si-H [1,4a] ou Ge-H [5a] est relativement aisée (CPPV, distillation CBT); nous avons mis au point parallèlement des méthodes de synthèse stéréosélective de ces hydrures [7b,9]. A partir de chacun des isomères *Z* et *E* des dérivés à liaison Si-H on accède aux stéréo-modèles à liaison Si-Cl, Si-Br, Si-C [1-4,10] ou Si-P [7b].

Les voies connues de synthèse des dérivés à liaison Si-N, Si-O ou Si-F n'aboutissant qu'à un seul isomère géométrique (*E*) [1,4b], le but de ce travail est de décrire des méthodes permettant de préparer indifféremment l'un et l'autre, ou des mélanges inverses, des isomères *Z* et *E* de ces dérivés.

## Résultats et discussion

### *Dérivés à liaison Si-O*

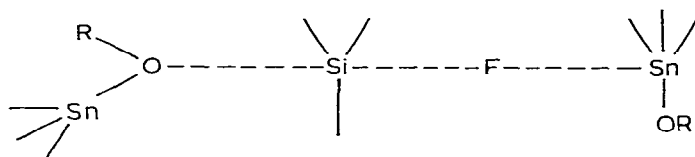
Les réactions d'échange de groupes fonctionnels entre les atomes de silicium et d'étain ont déjà fait l'objet d'études stéréochimiques [11,12], en particulier lors de l'échange entre les alcoxyétains et les hydrogénosilanes [12]. La haute stéréospécificité de cette dernière réaction, et l'absence d'agent d'épimérisation des alcoxysilanes dans le milieu, nous ont paru favorable à la synthèse des isomères géométriques des diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacycloalcanes. Nous avons effectivement obtenu, à partir des isomères *Z* et *E* du diméthyl-1,2 silacyclopentane (I), du diméthyl-1,2 silacyclobutane (VIII) et des alcoxytributylétains les dérivés siliciés attendus (Tableau 1, réactions 1-6, 19, 20) avec rétention de la configuration du silicium.

Comme Pijselman et Pereyre l'avaient souligné [12], la réactivité de l'hydrogénosilane diminue avec l'encombrement du groupe alcoxy lié à l'étain. Nous avons observé (Tableau 1 et CPV en cours de réaction), d'une part que la réactivité de l'hydrogénosilane I diminue avec l'encombrement du groupe alcoyle dans Bu<sub>3</sub>SnOR, et que d'autre part la réactivité des isomères I-*Z* et I-*E* était du même ordre, même en présence de Bu<sub>3</sub>SnO-t-Bu.

La stéréochimie déterminée aussi bien à partir du silacyclopentane I que du silacyclobutane VIII laisse à penser que le mécanisme est identique à celui proposé pour les hydrogénosilanes acycliques [12]. Depuis les travaux de Corriu et coll. [13 et réf. cit.] sur la réaction de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium, un état de transition correspondant à une attaque frontale de l'atome d'oxygène (SnOR) sur la liaison Si-H paraît probable. Dans le cas d'un intermédiaire réactionnel bipyramidal trigonal, l'orientation axiale-équatoriale de la structure cyclique pourrait être privilégiée [2,4,8].

Nous proposons également d'accéder aux isomères *Z* et *E* des diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacyclobutanes à partir du diméthyl-1,2 silacyclobutane (VIII) par la même méthode (réactions 19 et 20).

La réaction d'échange à partir d'un fluorosilane et d'un alcoxyétain procède selon une stéréochimie inverse [11]. Elle est plus facile à réaliser, le fluor étant meilleur partant que l'hydrogène. Avec le fluorosilane II et  $\text{Bu}_3\text{SnOMe}$  nous avons préparé les isomères méthoxylés III-*Z* et III-*E* (réactions 11 et 12). Le mécanisme de cet échange est probablement du type  $S_N2\text{-Si}$  avec assistance électrophile au niveau de l'atome de fluor \*:



#### Dérivés à liaison Si-N

L'échange  $\text{SiH/SnNEt}_2$  n'a pas abouti à l'amination du diméthyl-1,2 silacyclopentane (I). Par contre, à partir du diméthyl-1,2 fluoro-1-silacyclopentane (II), l'échange a lieu avec inversion de la configuration du silicium (réactions 13 et 14), comme pour l'échange fluor/oxygène ci-dessus, mais avec un rendement plus faible \*\*. Un mécanisme  $S_N2\text{-Si}$  doit intervenir également.

Toutefois, la synthèse des dérivés à liaison Si-N dans le cas des diméthyl-1,2 silacycloalcanes nous paraît plus facile à mettre en oeuvre par l'action d'un aminolithien sur l'hydrogénosilane correspondant. Cette technique, que nous avons déjà utilisée pour la synthèse du premier stéréo-modèle à liaison Si-P [7b], convient aussi bien à la série du silacyclopentane (réactions 9 et 10) qu'à celle du silacyclobutane (réactions 21 et 22). La stéréochimie observée, la rétention de configuration du silicium, est en accord avec la stéréochimie habituellement impliquée dans ce type de réaction [4,7b,13,14].

#### Dérivés à liaison Si-F

La fluoration des alcoxy-silanes par  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  est une réaction stéréospécifique [13,14] qui fait intervenir l'inversion de la configuration du silicium. Les réactions d'échange  $\text{SiH/SnOR}$  nous ayant permis de préparer les deux isomères géométriques des diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacyclopentanes et -butanes, il nous a été possible d'obtenir les isomères fluorés correspondants (réactions 15-18, 23, 24).

Les alcoxy-silacyclopentanes III et IV donnent la même stéréochimie que les alcoxy-silanes linéaires optiquement actifs [15], alors que l'alcoxy-silacyclobutane IX conduit à la rétention de configuration du silicium. Dans de nombreuses réactions  $S_N\text{-Si}$ , le cycle silacyclobutanique a une influence rétentrice

\* Pour une mise au point récente sur les réactions de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium, voir la référence [13]. Voir aussi [14].

\*\* Les réactions d'échange entre dialkylaminoétains et chlorotriméthylsilane ont déjà été rapportées [16].

TABLEAU I

Réaction No.	Composé de départ	Z/E	Réactif	Conditions; solvant	Produit	Rdt.	Z/E	Stéréochimie prédominante
1		30/70	Bu <sub>3</sub> SnOMe	100°C; 24 h		85	68/32	Rétention
2		90/10	—	—		88	10/90	Rétention
3		30/70	Bu <sub>3</sub> SnO-i-Pr	130°C; 24 h		80	70/30	Rétention
4		90/10	—	—		85	12/88	Rétention
5		30/70	Bu <sub>3</sub> SnOtBu	140°C; 48 h		45	70/30	Rétention
6		90/10	—	—		45	20/80	Rétention
7		30/70	Me <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> O		65	67/33	Rétention
8		80/20	—	—		68	25/75	Rétention
9		30/70	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> O		70	68/32	Rétention
10		80/20	—	—		72	20/80	Rétention
11		80/20	Bu <sub>3</sub> SnOMe	70°C; 5 h		55	30/70	Inversion
12		30/70	—	—		45	67/33	Inversion
13		80/20	Bu <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>	80°C; 3 h		40	30/70	Inversion
14		30/70	—	—		32	62/38	Inversion
15		68/32	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O		90	35/65	Inversion
16		10/90	—	—		90	86/14	Inversion
17		70/30	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O		85	25/75	Inversion
18		12/88	—	—		85	85/15	Inversion
19		15/85	Bu <sub>3</sub> SnOMe	100°C; 5 h		90	80/20	Rétention
20		70/30	—	—		80	30/70	Rétention
21		15/85	Me <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> O		80	78/22	Rétention
22		70/30	—	—		70	35/65	Rétention
23		80/20	BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O		60	70/30	Rétention
24		20/80	—	—		65	25/75	Rétention

SCHÉMA 1

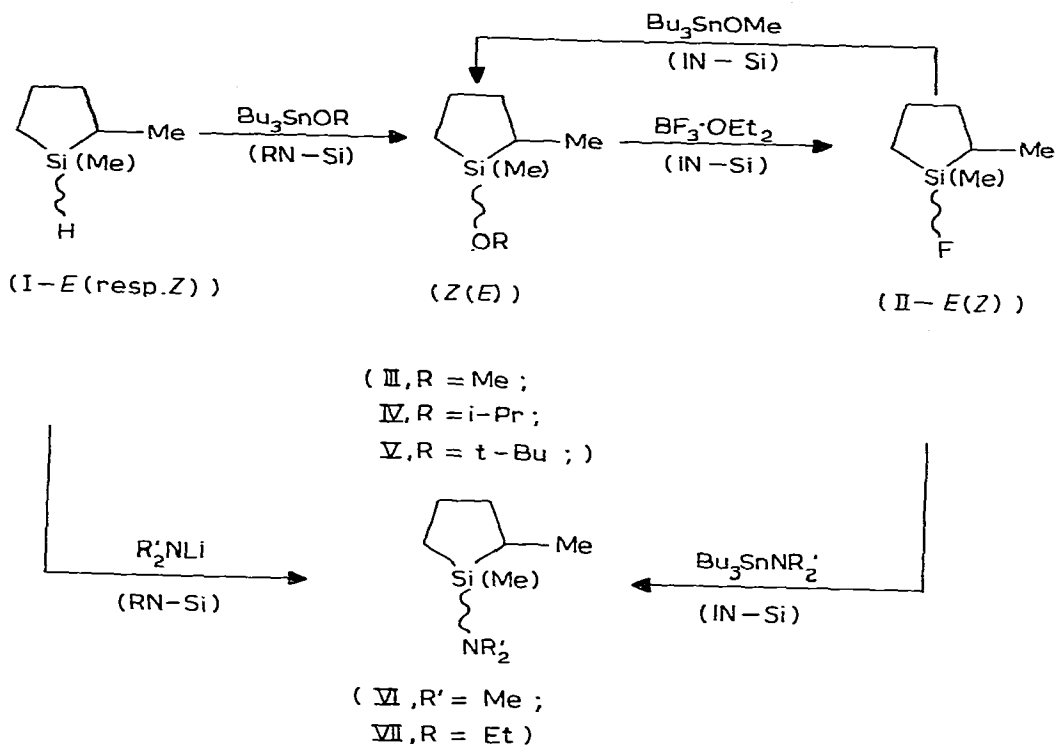
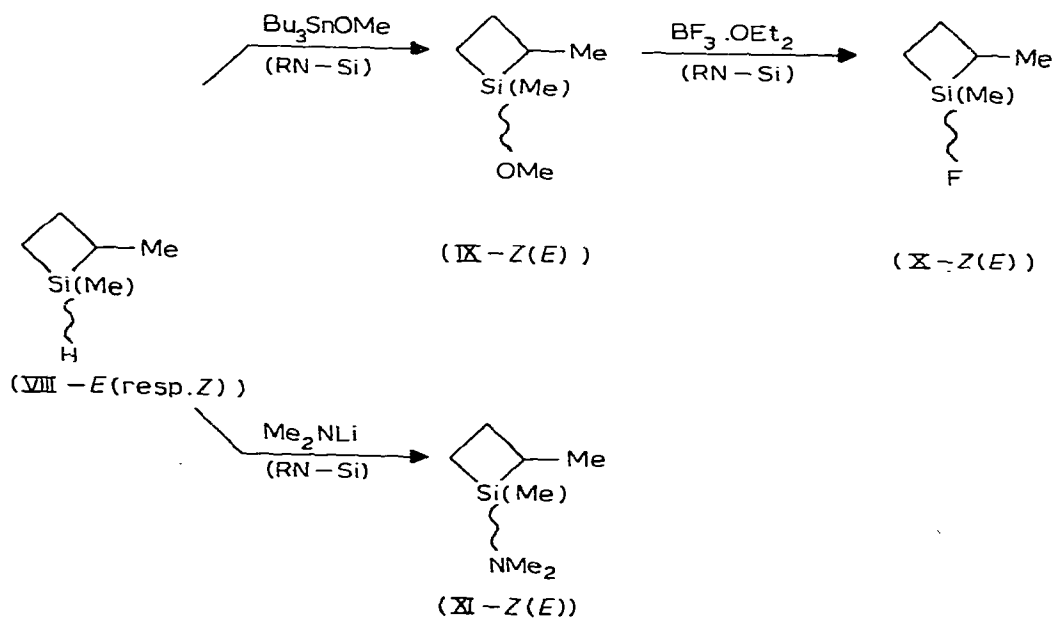


SCHÉMA 2



marquée sur la stéréochimie, ce que nous avons par ailleurs discuté [1,2] \*.

Les Schémas 1 et 2 résument les voies de synthèses que nous proposons pour les stéréo-modèles à liaison Si—N, Si—O ou Si—F, dérivés des diméthyl-1,2 silacycloalcanes. Malheureusement, l'échange GeH/SnOR tenté sur les isomères géométriques du diméthyl-1,2 germacyclopentane a été infructueux [9].

Les rapports d'isomères alcoylés ou aminés  $Z > E$  obtenus dans ce travail, n'évoluent pratiquement pas lorsqu'ils sont traités par le milieu correspondant aux réactions stéréosélectives d'alcoolyse ou d'aminolyse des diméthyl-1,2 chloro-1 silacycloalcanes [1,4]. Par conséquent, le mécanisme stéréosélectif sous contrôle cinétique proposé pour ces réactions [1,4b] est pour la première fois confirmé.

### Partie expérimentale

Les réactions d'échange mettant en jeu les hydrogénosilanes I et VIII et les organostanniques sont réalisées en tube scellé sous atmosphère d'argon, à partir de quantités équimoléculaires de réactifs, sans solvant. Avec le fluorosilane II, les réactions sont effectuées dans le benzène; il y a formation de  $\text{Bu}_3\text{SnF}$  insoluble. Les conditions opératoires sont consignées dans le Tableau 1.

Le diméthyl-1,2 silacyclopentane (I) est préparé selon Cartledge, Dubac et coll. [4a]; les mélanges d'isomères I- $Z/E$  utilisés sont issus d'une distillation sur colonne à bande tournante. Le diméthyl-1,2 silacyclobutane (VIII) est préparé selon Dubac et coll. [1]; le mélange VIII- $Z/E$  15/85 est obtenu par réduction ( $\text{LiAlH}_4$ ) du méthyl-2 t-butoxy-1 silacyclobutane [1b], et le mélange VIII- $Z/E$  70/30 par chromatographie préparative en phase vapeur [1b].

La fluoration des alcoxy-silanes met en oeuvre une solution d'éthérate  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  dans l'éther qui est additionnée progressivement jusqu'à réaction complète. L'avancement est suivi par CPV.

Les réactions des hydrogénosilanes avec les aminolithiens sont effectuées sur des quantités équimoléculaires.

La séparation de tous les composés alcoylés, azotés ou fluorés a lieu par distillation sous vide. Ils ont été antérieurement préparés au laboratoire et sont identifiés à partir d'échantillons purs [1,2,4]. Les données analytiques (CPV, RMN) seront trouvées dans les publications [1] et [2] pour les silacyclobutanes, [4] pour les silacyclopentanes.

L'analyse configurationnelle est effectuée d'après les positions relatives des signaux Si- $\text{CH}_3$  ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) dans les deux isomères  $Z$  et  $E$  (voir en particulier les références 1, 2, 4, 5, 7, 10 \*\*).

Préparation des composés organostanniques:  $\text{Bu}_3\text{SnOMe}$ : action du carbonate de méthyle sur l'oxyde de tributylétain [18];  $\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr}$ : action d'un large excès d'isopropanol sur l'oxyde de tributylétain [19];  $\text{Bu}_3\text{SnO-t-Bu}$ : action de l'acétate de t-butyle sur le méthoxytributylétain [20];  $\text{Bu}_3\text{SnNET}_2$ : action de l'aminolithien  $\text{Et}_2\text{NLi}$  sur l'oxyde de tributylétain [21].

\* Il semble que le déplacement de la stéréochimie de la réaction  $\text{S}_\text{N}$ -Si vers la rétention de configuration avec la tension angulaire au niveau de l'atome de silicium puisse être lié au changement d'hybridation de l'orbitale  $\sigma^*$  (Si-X) [17].

\*\* Une mise au point concernant l'utilisation de stéréo-modèles géométriques dérivés de métallacycloalcanes (terminologie, analyse configurationnelle) est en cours de réalisation [22].

## Bibliographie

- 1 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron*, **30** (1974) 749; (b) **30** (1974) 759.
- 2 J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) 271.
- 3 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) C18; (b) **153** (1978) 289.
- 4 (a) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 187; (b) **154** (1978) 203.
- 5 (a) J. Dubac, P. Mazerolles, J. Cavezzan et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 163; (b) **165** (1979) 175.
- 6 J. Dubac, G. Dousse, J. Barrau, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4499.
- 7 (a) J. Escudié, C. Couret, J. Dubac, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3507; (b) *J. Organometal. Chem.*, **174** (1979) 263; (c) *Tetrahedron*, sous presse.
- 8 P. Fagoaga, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université Paul-Sabatier, No. 2153, Toulouse, 1978.
- 9 J. Cavezzan, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université Paul-Sabatier, No. 2317, Toulouse, 1980.
- 10 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 1534.
- 11 V.A. Chazov et Yu.I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.*, **40** (1970) 940.
- 12 J. Pijselman et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) 139.
- 13 R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem. Libr., Organometal. Chem. Rev.*, sous presse.
- 14 L.H. Sommer, *Stereochemistry. Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 15 L.H. Sommer, J.D. Citron et G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4729.
- 16 T.A. George et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 992.
- 17 (a) C. Minot, Thèse, Université de Paris-Sud, Orsay, 1977; (b) Nguyën Trong Anh et C. Minot, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 103; (c) R. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, sous presse (JOM 1657).
- 18 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vasishtha, *Chem. Ind., London*, (1967) 229.
- 19 A.G. Davies, D.C. Kleinschmidt, P.R. Palan et S.C. Vasishtha, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 3972.
- 20 J. Valade et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **254** (1962) 3693.
- 21 A. Duchêne, Thèse, Université de Bordeaux (1969).
- 22 J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.