

Preliminary communication

LE DIMÉTHYL-1,1 SILOLE

A. LAPORTERIE, P. MAZEROLLES, J. DUBAC et H. ILOUGHMANE

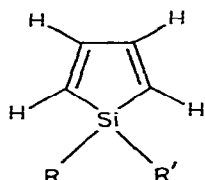
*Laboratoire des Organométalliques, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne,
 31062 - Toulouse-Cedex (France)*

(Reçu le 26 novembre 1980)

Summary

The first synthesis of a monomeric C-unsubstituted silole is described. The 1,1-dimethylsilole is prepared by dehydration of 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-4-en-3-ol, and characterized by its PMR spectrum at room temperature and by the Diels—Alder adducts.

La synthèse des siloles, composés isologues des cyclopentadiènes, ne présente pas de difficultés particulières dans la série des dérivés C-phénylés [1—9]. Par contre, la préparation des siloles C-non substitués (I—III) semble encore aujourd'hui constituer une gageure.



(I: R = R' = H;

II: R = Me, R' = H;

III: R = R' = Me)

Les premières tentatives de synthèse de tels composés [10—12] n'ont pu être reproduites [13, 14]. Très récemment, Tang et coll. [15] ont envisagé la formation du silole lui-même (I) lors de la réaction du butadiène avec des atomes ^{31}Si , mais aucune identification spectroscopique ou chimique déterminante n'a été proposée. A notre connaissance, les derniers résultats obtenus dans ce domaine sont ceux de Barton et Burns [14]. Ces auteurs ont thermolysé à 820°C le méthyl-1 allyl-1 silacyclopentène-3 et caractérisé le dimère du méthyl-1 silole (II).

Le diméthyl-1,1 silacyclopentène-4-ol-3 (IV) n'était pas décrit dans la littérature. La synthèse de ce précurseur, qui s'inscrivait dans le cadre de nos travaux sur l'"ène-réaction" en chimie organométallique [16—18], a donc tout d'abord été réalisée [19].

Traité par l'acide sulfurique dilué, l'alcool IV se décompose violemment à température ambiante pour donner le siloxane V (réaction 1: $\text{IV} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})\text{-C}_4\text{H}_5 \rightarrow \text{V}$). Par contre, sa déshydratation catalytique sur alumine en phase vapeur et sous pression réduite (réaction 2) conduit au silole III pur, recueilli dans un piège plongeant dans un bain d'azote liquide.

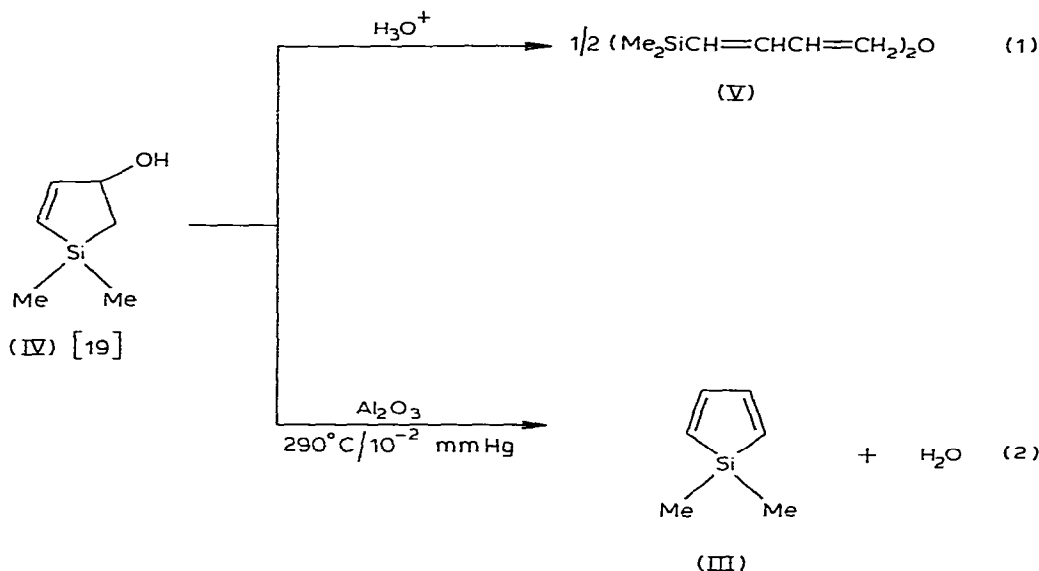


TABLEAU 1

SPECTRES DE RMN (^1H , solvant CCl_4 , δ (ppm) TMS)

III (250 MHz): SiCH_3 , δ 0.17, singulet, 6H; C(2)H et C(3)H, δ 6.05, doublet divisé, 2H, et δ 6.95, doublet, divisé, 2H, système AA'XX'.

V (60 MHz): SiCH_3 , δ 0.20, singulet, 12H; protons éthyléniques, massifs complexes entre δ 4.90 et 5.85, 6H ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), et entre δ 6.2 et 7.0, 4H ($=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$).

VI^a (60 MHz): SiCH_3 (*syn, anti*), δ 0.20, singulet, 3H et δ 0.26, singulet, 3H^b; C(1)H et C(4)H, δ 2.50, 2H; C(2)H et C(3)H, δ 3.50, 2H; C(5)H et C(6)H, δ 6.30, 2H.

VII^c (250 MHz): SiCH_3 , δ 0.05, 0.06, 0.08, 0.21, 4 singulets d'égale intensité, 2 pour Si(5)CH₃ et 2 pour Si(10)CH₃^d; C(1)H, δ 1.97, 1H; C(7)H, δ 1.84, 1H; C(6)H, δ 1.54 et 1.55, 2 doublets (J 9 Hz); C(2)H δ 3.60, 1H; C(4)H, δ 5.73, doublet dédoublé, 1H; C(3)H, δ 6.33, doublet dédoublé, 1H; C(9)H, δ 5.81 1H; C(8)H, δ 6.12, 1H.

Double résonance^e:

(i) C(3)H- $\{$ C(2)H $\}$: δ 6.33, doublet, C(4)H- $\{$ C(2)H $\}$: δ 5.73, doublet; système AB des protons C(3)H et C(4)H, J 10 Hz; C(6)H- $\{$ C(2)H $\}$: δ 1.54, singulet élargi; C(1)H- $\{$ C(2)H $\}$: δ 1.97, doublet divisé; C(7)H- $\{$ C(2)H $\}$: δ 1.84 (inchangé).

(ii) C(8)H- $\{$ C(7)H $\}$: δ 6.12, doublet divisé; C(9)H- $\{$ C(7)H $\}$: δ 5.81, allure de triplet; C(6)H- $\{$ C(7)H $\}$: δ 1.54, doublet (J 9 Hz).

^a Diméthyl-7,7-sila-7-bicyclo[2.2.1]heptène-5-anhydride dicarboxylique-2,3.

^b Les signaux C(2, 3, 4, 5 et 6)H de ce spectre sont en bon accord avec ceux des produits d'addition de l'anhydride maléique à divers silyl- ou germylecyclopentadiènes [18]; la présence de 2 singulets SiCH_3 (*syn/anti*) indiquerait qu'il s'agit, comme lors de la cycloaddition de l'anhydride maléique au diméthyl-1,1-diphényl-2,5-silole[21, 22] de l'isomère VI-endo.

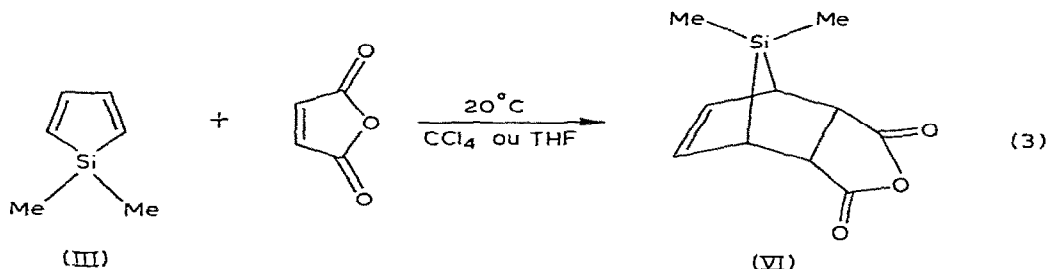
^c Tétraméthyl-5,5,10,10-disila-5,10-tricyclo[5.2.1]décadiène-3,8.

^d La présence de 4 singulets d'égale intensité serait en accord avec la structure d'un seul stéréoisomère, probablement VII-endo.

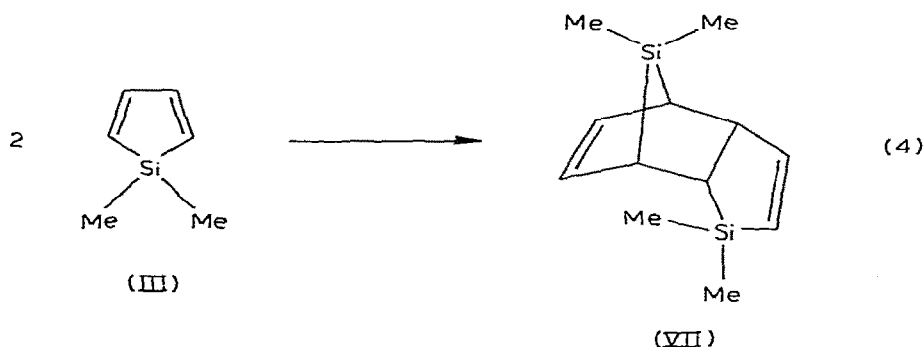
^e C(n)H- $\{$ C(m)H $\}$: découplage des deux groupes de protons par irradiation de C(m)H.

Le silole III monomère est caractérisé par son spectre de RMN ^1H effectué à la température ambiante (Tableau 1) et par ses produits de cycloaddition VI et VII, qui sont isolés avec de bons rendements et identifiés sans ambiguïté (Tableau 1).

La solution de III monomère (CCl_4 ou THF), traitée à température ambiante par une quantité équimoléculaire d'anhydride maléique* fournit l'adduit VI, qui est isolé pur (F. 85°C) après recristallisation dans le pentane.



Le dimère VII s'obtient, par exemple, en abandonnant à 20°C une solution dans CCl_4 du silole III (la dimérisation, suivie par RMN, est totale au bout de 2 h, ou encore en laissant réchauffer le silole monomère III piégé après la réaction 2. Le composé VII (Eb. $110^\circ\text{C}/28\text{ mmHg}$) est isolé pur avec un rendement de 60% par rapport à l'alcool IV (réactions 2 + 4). Le spectre IR de VII (film liquide) présente la bande caractéristique des α -silacyclopentènes [16–18] vers 1560 cm^{-1} . L'analyse en RMN est effectuée par double résonance (Tableau 1).



Les résultats que nous rapportons ici montrent que les échecs des méthodes classiques de synthèse des siloles C-non substitués n'étaient pas la conséquence de l'instabilité de ces composés, mais essentiellement de l'absence d'un précurseur convenable**.

La préparation de dérivés M-substitués ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) et/ou C-substitués des

*Ce diénophile est connu pour former avec le diméthyl-1,1 diphényl-2,5 silole et le méthyl-1 silole un adduit stable [14, 20, 22].

**Le diméthyl-1,1 silole vient d'être également caractérisé dans le produit résultant de la débromhydratation sous vide d'un mélange de diméthyl-1,1 bromo-2 silacyclopentène-3 et de diméthyl-1,1 bromo-4 silacyclopentène-2 [23].

métalloles IVB est en cours. L'extension de ces travaux à d'autres séries organo-métalliques ou -métalloïdiques est aussi envisagée.

Bibliographie

- 1 E.H. Braye, W. Hübel et I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 4406.
- 2 H. Gilman, S.G. Cottis et W.H. Atwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1596.
- 3 M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6011.
- 4 E. Résibois, C. Hode, B. Piccart et J.C. Brunet, *Ann. Chim.*, **4** (1969) 203.
- 5 H. Gilman et W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, **2** (1964) 291.
- 6 W.H. Atwell, D.R. Weyenberg et H. Gilman, *J. Org. Chem.*, **32** (1967) 885.
- 7 J.C. Brunet et N. Demey, *Ann. Chim.*, **8** (1973) 123.
- 8 T.J. Barton et E.E. Gottsman, *Syn. Inorg. and Metal-org. Chem.*, **3** (1973) 201.
- 9 H. Okinoshima, K. Yamamoto et M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 9263.
- 10 J. Goubeau, T. Kolmar et H. Hofman, *Ann.*, **659** (1962) 39.
- 11 O.M. Nefedov et M.N. Manakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1963) 769.
- 12 R.A. Benkeser, R.F. Grossman et G.M. Stanton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 3716.
- 13 R.A. Benkeser, Y. Nagai, J.L. Noe, R.F. Cunico et P.H. Gund, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 2446.
- 14 T.J. Barton et G.T. Burns, *J. Organometal. Chem.*, **179** (1979) C17.
- 15 E.E. Siefert, K.L. Loh, R.A. Ferrieri et Y.N. Tang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2285.
- 16 (a) A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, **278** (1974) 375; (b) *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) 187.
- 17 A. Laporterie, J. Dubac, G. Manuel, G. Déléris, J. Kowalski, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron*, **34** (1978) 2669.
- 18 A. Laporterie, Thèse, Université Paul-Sabatier, Toulouse, No. 703, 1976.
- 19 A. Laporterie, J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) C89.
- 20 A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Lesbre, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4653.
- 21 T.J. Barton, A.J. Nelson et J. Clardy, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 895.
- 22 Réf. 18, pp. 58 et 99.
- 23 J.M. Denis, P. Mazerolles et G. Manuel, travaux en cours.