

BICYCLO[*n*.1.0]ALKYLSILANES: NOUVELLE SYNTHÈSE ET REACTIVITÉ *

M. AHRA, M. GRIGNON-DUBOIS et J. DUNOGUÈS

*Laboratoire de Chimie organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (LA 35),
Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)*

(Reçu le 31 janvier 1984)

Summary

A new and competitive synthesis of bicyclo[*n*.1.0]trimethylsilanes is reported, involving a facile and rapid process, and giving both *endo* and *exo* isomers. The behavior of these species towards acids (HCl, (AcOH)₂BF₃) has been investigated. The stereochemistry of the substrate does not influence the regiochemistry of the electrophilic attack, while the stereochemistry of the largest ring plays a decisive role. Ring-opening of the cyclopropane ring was observed if it was bonded to a five- or six-membered ring while C–SiMe₃ cleavage occurred if it was bonded to the eight-membered ring. The results bring to light new perspectives for functionalization of cycloolefins via cyclopropanation.

Résumé

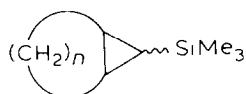
Nous proposons une méthode nouvelle de synthèse de bicyclo[*n*,1,0]triméthylsilanes supérieure à celles précédemment décrites: de mise en oeuvre simple et rapide, elle permet d'accéder aux deux isomères *endo* et *exo*. Le comportement de ces dérivés vis-à-vis d'acides (HCl, (AcOH)₂BF₃) montre que si la stéréochimie du substrat n'influence pas toujours l'orientation de la réaction, la taille du grand cycle joue un rôle déterminant: ouverture du cycle à 3 chaînons lorsque le cycle lié au cyclopropane est à 5 ou 6 chaînons, scission de la liaison C–SiMe₃ s'il est à 8 chaînons. Ces résultats ouvrent des perspectives nouvelles pour la fonctionnalisation d'oléfines cycliques via la cyclopropanation.

Au cours des dix dernières années, nous avons développé une chimie originale en série cyclopropanique, fondée sur la réactivité tout-à-fait particulière des cyclopropylsilanes.

* Dedicated to Professor Makoto Kumada in recognition of his outstanding research in the organometallic field and especially his amazing contribution to the progress of organosilicon chemistry.

Ainsi, par exemple, nous avons proposé la première méthode de fonctionnalisation du noyau cyclopropanique par substitution électrophile du groupe silyle [1-3], ainsi qu'une méthode de synthèse régio- et stéréosélective de cétones, β , γ -éthyléniques [4]. D'autre part, l'étude de modèles bicycliques disiliciés du type A nous a permis de mettre au point une synthèse originale et largement compétitive de cycloalkylidène cétones [5].

Dans ce contexte, il nous paraissait intéressant d'envisager le cas des homologues monosiliciés 1-3 et, en particulier, d'examiner l'influence de la stéréochimie sur la réactivité. En effet, le groupe SiMe_3 peut occuper les positions *exo* ou *endo* et il apparaît dans ce dernier cas des contraintes stériques lorsque $n = 3$ ou 6.



(1 a . *exo* , $n = 3$,

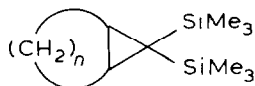
1 b : *endo* , $n = 3$;

2 a *exo* , $n = 4$,

2 b *endo* , $n = 4$,

3 a *exo* , $n = 6$,

3 b *endo* , $n = 6$)



(A)

I. Synthèse de triméthylsilylbicyclo[n.1.0]alcanes (1-3)

Nous avons mis au point une synthèse originale résumée dans le Schéma 1, les rendements obtenus à chaque étape étant rapportés.

Pour connaître la stéréochimie de la réaction de silylation nous avons, dans le cas où $n = 6$, isolé chacun des deux isomères monochlorés et réalisé leur silylation. Cela nous a permis de mettre en évidence une épimérisation lors de cette dernière réaction: quel que soit l'isomère monochloré, on obtient un mélange de produits siliciés *endo/exo* $\sim 50/50$, qui sont aisément séparés par distillation.

De ce fait, pour $n = 3$ et 4, nous avons toujours opéré avec le mélange *endo + exo*. En effet, contrairement au cas précédent ($n = 6$), il y a alors moins de différence de contraintes stériques entre les deux dérivés: leur réactivité devant être similaire, la séparation des deux formes présentait beaucoup moins d'intérêt.

Le triméthylsilylbicyclo[6.1.0]nonane est un produit nouveau. Par contre, les composés 1 et 2 avaient déjà été décrits par Seyferth et coll. [6] et par Olofson et coll. [7]. Ils font réagir respectivement, sur les cycloalcènes à 5 et 6 chaînons: Seyferth et coll. [6]: $\text{N}_2\text{CH-SiMe}_3$ en présence de CuCl ou $(\text{Me}_3\text{SiCCl}_2)_2\text{Hg/Ph}_2\text{Hg}$ suivie d'une réduction; Olofson et coll. [7]: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl/Li}$ en présence de

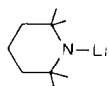
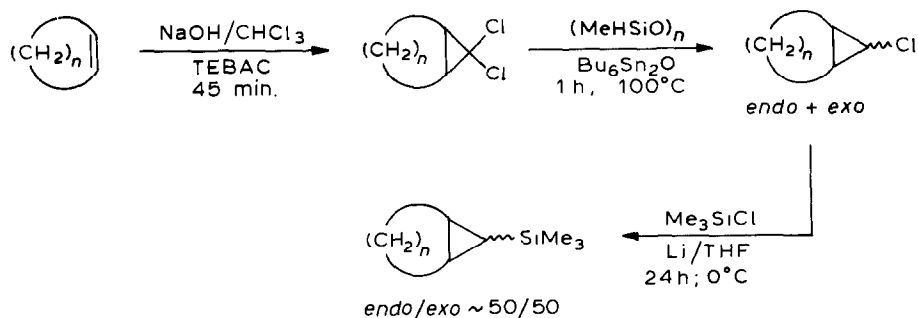
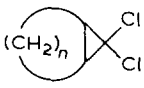
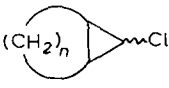
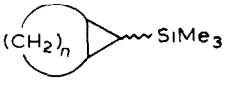


SCHÉMA 1



n	 rdt. (%)	 rdt. (%)	 rdt. (%) (endo/exo)
3	85	76	80 (45/55)
4	85	80	85 (40/60)
6	92	85	85 (48/62)

La voie que nous proposons présente sur celles précédemment décrites les avantages suivants: (i) Elle donne dans tous les cas de meilleurs résultats comme en témoigne le Tableau 1.

(ii) Elle est plus rapide et plus simple de mise en oeuvre. En particulier, elle ne met en jeu que des produits industriels bon marché et il n'est pas nécessaire de purifier les intermédiaires dichlorocyclopropaniques. En général une simple filtration est suffisante.

(iii) L'isomère *endo* est ici obtenu facilement ($\sim 50\%$ du mélange) alors qu'il est très minoritaire dans toutes les autres méthodes (de 0 à 10% selon le cas).

Réactivité vis-à-vis des acides

Paquette et coll. [8] avaient précédemment fait réagir du gaz chlorhydrique sur les dérivés **1a** et **2a**, mais ne s'étaient pas intéressés aux isomères *endo*. On pouvait se

TABLEAU 1

	Seyferth $Me_3SiCH_2N_2$ Rdt.(%) ^a	"Seyferth mercuriel" Rdt.(%) ^a	Olofson (Rdt.(%) ^a)	Notre méthode Rdt.(%) ^a
1	21	—	32	52
2	31	24	31	58
3	—	—	—	66

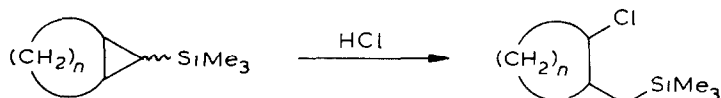
^a Rdt. global calculé par rapport au cycloène mis en jeu.

demander quel serait le comportement de ces derniers dans les mêmes conditions et nous avons donc étudié l'influence de la stéréochimie ainsi que celle de la taille du grand cycle sur l'orientation de la réaction.

Nous avons également envisagé celle du complexe $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$ qui est un acide fort.

(1°) *Action d'HCl gazeux*

Cas des dérivés 1 et 2. HCl gazeux réagit avec **1** et **2** ($n = 3$ et 4) pour conduire respectivement à **4** et **5** (cf. Tableau 2) et ceci aussi bien à partir des dérivés *exo* qu'*endo*.



(**1 a** , **1 b** : $n = 3$;

2 a , **2 b** : $n = 4$)

(**4** . $n = 3$, rdt 90% ,

5 $n = 4$, rdt. 95%)

Notons que les dérivés **1a** et **1b** sont un peu plus réactifs que les dérivés **2a** et **2b** puisque, dans ce dernier cas, la réaction nécessite 2 h au lieu de 1 h 30 min. Ceci peut être dû à la différence de tension de cycle de ces composés.

Cas du dérivé 3 (cf. Tableau 2). Alors que **3a** (*exo*) est récupéré inchangé *, **3b** (*endo*) subit une épimérisation conduisant quantitativement à **3a**.

Ce comportement particulier de **3b** doit être en relation avec les contraintes stériques beaucoup plus importantes ici qu'avec les cycles à $n = 3$ et $n = 4$: la chaîne carbonée plus longue lorsque $n = 6$ vient en effet gêner le groupe SiMe_3 (ce phénomène n'intervient pas dans l'isomère *exo* où le groupe silyle est dégagé du reste de la molécule). L'étude structurale de ces composés réalisée en RMN ^{29}Si [13] est en accord avec ces problèmes de contrainte stérique.

De plus, cette interprétation est compatible avec ce que nous avons observé par ailleurs dans le cas du bis(triméthylsilyl)-1,2 cyclopropane de stéréochimie *cis* [9].

L'addition de 0.5 équiv. d' AlCl_3 au milieu réactionnel entraîne l'apparition immédiate de Me_3SiCl aussi bien à partir de **3a** que de **3b**. La réaction consiste donc ici en la scission de la liaison C-SiMe₃. Le bicyclo[6.1.0]nonane qui doit en résulter

TABLEAU 2

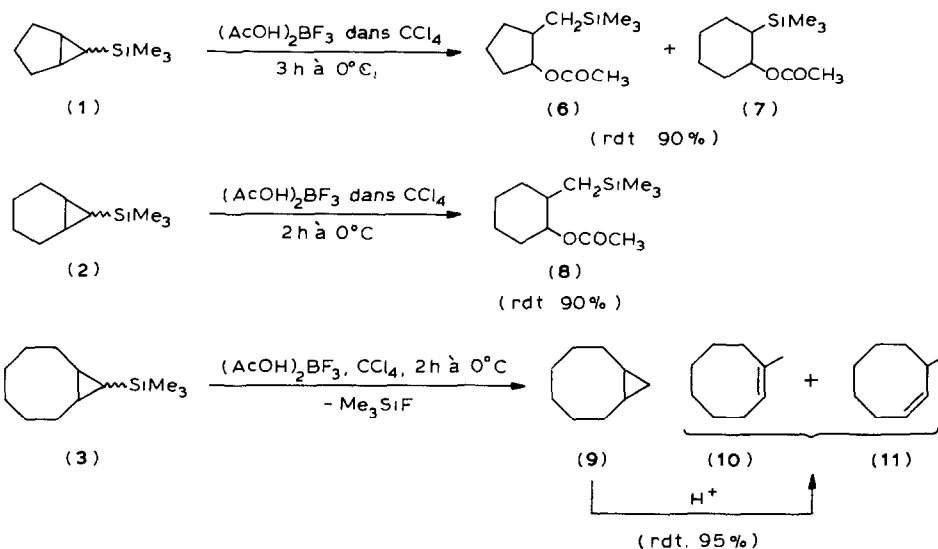
Produit de départ	Durée de la réaction	Produit d'arrivée (%)
1a	1 h 30 min	4 (100)
1b	1 h 30 min	4 (100)
2a	2 h	5 (95)
2b	2 h	5 (95)
3a	20 h	pas de réaction
3b	3 h	3a (100)

* Cette absence de réactivité du composé **3a** est à rapprocher de ce que nous avons observé par ailleurs dans le cas des homologues disilylés [5,14].

n'a pu être isolé et l'on récupère, en fin de réaction, un mélange de produits lourds non siliés dont certains semblent être chlorés; ils peuvent résulter d'une polymérisation du produit initial en présence d' AlCl_3 .

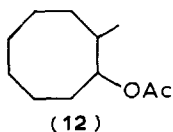
(2°) Action du complexe $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$

Comme précédemment, nous avons, dans chaque cas, comparé la réactivité des isomères *exo* et *endo*. Ceci nous a permis de constater que, si la stéréochimie de ces substrats n'influence pas le cours de la réaction, il n'en est pas de même de la taille du cycle.



Nous voyons que les composés **1** et **2** ont des comportements voisins, puisqu'ils conduisent tous les deux à des acétates siliés résultant de l'addition d'acide acétique au cyclopropane. Cependant, alors que **2** donne lieu à une réaction univoque, comparable à celle observée lors de l'action d' HCl , **1** conduit à un mélange de deux produits dont l'un (**7**) résulte d'une extension de cycle. Notons que **6**, **7** et **8** sont des produits originaux à notre connaissance. **3a** et **3b** réagissent par substitution du groupe SiMe_3 . Me_3SiF formé a été identifié par RMN ^1H ; **9** a pu être isolé. Dans le milieu fortement acide, il s'isomérise partiellement en **10** + **11**. Ceci est conforme à ce qui est décrit dans la bibliographie concernant la réactivité de **9** [10].

Au cours de nos différents essais, nous avons également constaté la formation de **12**, en quantité variable (5 à 25%) selon les cas: il résulte de l'addition d'acide acétique à **9** et/ou **10** au cours d'un processus secondaire. En effet, la proportion de **12** augmente avec la durée de la réaction ou lorsqu'on opère dans l'acide acétique rdt. 75% pour **12** dans ce dernier cas).



Nous n'avons pas noté ici de différence de comportement entre **3a** et **3b**.

Conclusion

Nous proposons une synthèse originale de bicyclo[*n*.1.0]triméthylsilylcycloalcanes, supérieure à celles précédemment décrites. En particulier, elle est plus rapide et plus simple de mise en oeuvre et elle permet d'accéder aussi bien à l'isomère *endo* qu'à l'isomère *exo*.

Ces composés réagissent avec les acides et nous avons montré que si la stéréochimie du substrat n'influence pas toujours l'orientation de la réaction, la taille du grand cycle constitue par contre, un facteur déterminant.

Ainsi, quel que soit l'acide utilisé, les dérivés où $n = 3$ et 4 réagissent par scission d'une des liaisons C–C du cycle à 3 chaînons et des acétates siliciés originaux sont ainsi obtenus avec de bons rendements.

Par contre, avec $n = 6$ en milieu acide fort, nous observons une réaction de substitution par scission de la liaison C–SiMe₃. Avec HCl gazeux, nous avons pu mettre en évidence une épimérisation de l'isomère *endo* conduisant ainsi au dérivé *exo* beaucoup moins encombré.

Nous envisageons de poursuivre ce travail par l'étude d'autres réactifs électrophiles, afin de mieux cerner les facteurs déterminant l'orientation de ces réactions.

Partie expérimentale

Synthèse des *gem*-dichlorocyclopropanes

Ils sont obtenus selon la ref. 5 et, en fin de réaction, il n'est pas nécessaire de les distiller: une simple filtration sur un verre fritté recouvert de silice, permet d'éliminer les polymères formés et d'isoler les produits, avec une pureté satisfaisante pour les opérations ultérieures (Rdt. cf. Schéma 1).

Synthèse des *monochlorocyclopropanes*

Ils sont obtenus à partir des *gem*-dichlorocyclopropanes en faisant réagir Bu₆Sn₂O et un hydrogénométhylpolysiloxane selon un mode opératoire déjà décrit [12] (Rdt. voir Schéma 1). Leurs caractéristiques physicochimiques sont identiques à celles décrites par ailleurs [15].

Silylation des *monochlorocyclopropanes*

Nous avons fait réagir le système Me₃SiCl/Li/THF selon un mode opératoire précédemment décrit [11]. On obtient ainsi un mélange des 2 isomères (*endo* et *exo* ~ 50/50) qui sont séparés par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante type Cadiot.

Tous les dérivés siliciés ainsi obtenus possèdent en IR les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe₃ vers 1250, 840 et 755 cm⁻¹. Les autres caractéristiques physicochimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 3.

Scission par HCl gazeux

Dans une solution de 1 g de substrat dans 15 cm³ de CCl₄, à température ambiante, on fait passer un courant d'HCl. La réaction est suivie en RMN ¹H. Les temps de réaction et les rendements obtenus sont contenus dans le Tableau 1.

Les caractéristiques physicochimiques des produits 4 et 5 sont identiques à celles données par Paquette et coll. [8].

TABLEAU 3

Composé	Eb. (°C/30 mmHg)	RMN ¹ H ^a δ(ppm)
1a	68–69	1 s à 0.0 (9H) (SiMe ₃); 1 m entre 0.9 et 2.17 (9H) (H du cycle)
1b	69–70	1 s à 0.17 (9H) (SiMe ₃); 1 m entre 1.2 et 2.1 (9H) (H du cycle)
2a	88–89	1 s à 0.0 (9H) (SiMe ₃); 3 m entre 0.75 et 2.4 (11H) (H du cycle)
2b	89–90	1 s à 0.16 (9H) (SiMe ₃); 2 m entre 1 et 2.16 (11 H) (H du cycle)
3a	115–116	1 s à 0.07 (9H) (SiMe ₃); 1 m entre 0.5 et 2.2 (15H) (H du cycle)
3b	116–117	1 s à 0.2 (9H) (SiMe ₃); 1 m entre 0.8 et 2.15 (15H) (H du cycle)

^a Spectres enregistrés à 60 MHz (solvant, CCl₄; δ(ppm) CHCl₃ à 7.27 réf. int.), s, singulet; m, massif.

Scission par (AcOH)₂BF₃

A une solution de 1 g de substrat dans 15 cm³ de CCl₄ on additionne, à 0°C, un équivalent du complexe (AcOH)₂BF₃ (produit commercial). La réaction est suivie en RMN ¹H, sa durée étant précisée dans la partie Résultats.

Les caractéristiques physicochimiques des composés **6–8** sont rassemblées dans le Tableau 4. Celles de **9** sont identiques à celles données dans la ref. 16.

Acétoxy-1 méthyl-2 cyclooctane (12). RMN ¹H (CCl₄) (ppm/TMS): 1 d (3H à 0.85; 1 signal large (13H) entre 1.3 et 1.8; 1 s (3H) à 1.9; 1 m (1H) à 4.85.

TABLEAU 4

IR ν (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (90 MHz) ^a	RMN ¹³ C (15,08 MHz) ^a
6 1735; 1245 et 830	1s à 0.1 (9H); partie AB d'un spectre ABC ^b (CH ₂ Si): δ _A à 0.17; δ _B à 0.73, J _{AB} 15 Hz; J _{AC} 10 Hz; J _{BC} 5 Hz; 1m de 0.7 à 1.7 (7H); 1s à 1.8 (CH ₃ CO); 1m à 4.4 (CH–O)	8.2 (SiMe ₃); 1CH ₃ à 21.14; 4 CH ₂ à 20.90; 22.00; 30.76 et 32.10; 2CH à 41.23 et 83.96; 1C = O à 170.99
7 1735; 1240 et 850	1s à –0.1 (9H); 1m de 0.2 à 2 (8H); 1s à 1.95 (CH ₃ CO); 1m à 4.6 (CH–O)	3.92 (SiMe ₃); 1 CH ₃ à 21.148; 4CH ₂ à 25.77; 26.26; 31.98 et 32.49; 2CH à 24.07 et 74.34; 1C=O à 170.38
8 1735; 1250 et 880	1s à –0.15 (9H); partie AB d'un spectre ABC (CH ₂ Si) ^b δ _A 0.07, δ _B 0.64; J _{AB} 16 Hz, J _{AC} 10 Hz; J _{BC} 4 Hz; 1m de 0.7 à 1.6 (9H); 1s à 1.9 (CH ₃ CO); 1m à 4.15 (CH–O)	8.19 (SiMe ₃); 5CH ₂ à 20.08, 24.65; 25.44; 31.71 et 33.6; 2CH à 38.71 et 78.517; 1CH ₃ à 20.94; 1 C=O à 169.51

^a Solvant CDCl₃; δ(ppm) TMS. ^b La partie C est avec les protons du cycle.

Bibliographie

- 1 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Synthesis*, (1976) 737.
- 2 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Chem. Res.*, (1979) 379.
- 3 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1197.
- 4 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2883.
- 5 M. Laguerre, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *Tetrahedron*, (1981) 1161.
- 6 (a) D. Seyferth, A.W. Dow, H. Menzel et T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1969) 1080; (b) D. Seyferth, H. Menzel, A.W. Dow et T.C. Flood, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 279.
- 7 R.A. Olofson, D.H. Hoskin et K.D. Lotts, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 1677.
- 8 R.G. Daniels et L.A. Paquette, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 2901.
- 9 M. Grignon-Dubois, à paraître.
- 10 K.B. Wiberg et A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 519.
- 11 M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 291.
- 12 G.L. Grody et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, (1969) 2014.
- 13 M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, B. Barbe et M. Pétraud, *Organometallics*, 3 (1984) 359.
- 14 M. Grignon-Dubois et M. Ahra, *J. Organomet. Chem.*, soumis.
- 15 (a) M.S. Baird, D.G. Lindsay et C.B. Reese, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 1174; (b) M.S. Baird et C.B. Reese, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 1804.
- 16 W.G. Dauben et W.T. Wipke, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2976.