

BIS(TRIMETHYLSILYL)BICYCLO[*n*,1,0]ALCANES: REACTIVITE VIS-A-VIS DES ACIDES

MICHELINE GRIGNON-DUBOIS et MOHAMED AHRA

Laboratoire de Chimie organique du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (UA 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 22 juillet 1984)

Summary

Bis(trimethylsilyl)bicyclo[*n*,1,0]alkanes react with acids, leading readily to substitution of one Me₃Si group and/or opening of the three-carbon ring. The size of the larger ring (*n* value) plays a prominent role in the orientation of the reaction. The results can be rationalized by steric hindrance considerations. From a synthetic point of view, this study allows us to isolate new bis(trimethylsilyl)methylcycloalkenes and acetoxy- or chloro-bis(trimethylsilyl)methylcycloalkanes.

Résumé

L'action des acides sur les bis(triméthylsilyl)bicyclo[*n*,1,0]alcane conduit à la substitution d'un groupe SiMe₃ et/ou à l'ouverture du cycle à trois chaînons. La taille du grand cycle (valeur de *n*) joue un rôle déterminant sur l'orientation de la réaction. Des considérations d'ordre stérique permettent de rationaliser l'ensemble de ces résultats. Sur le plan synthétique, cette étude a permis d'isoler des disilylméthylcyclènes et des disilylméthyl acétoxy- ou chlorocyclanes originaux.

L'étude de la réactivité de cyclopropyltriméthylsilanes diversement substitués nous a permis de montrer que ces dérivés constituaient des synthons organiques de choix. Afin d'élargir leur champ d'application, nous avons examiné récemment l'action des acides sur des modèles bicycliques du type **A** [1]. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'influence de la taille du grand cycle sur la réactivité de ces composés: alors que pour *n* = 3 et 4, ils réagissent par ouverture du cycle à trois chaînons, avec *n* = 6 on assiste à la substitution du groupe silyle, la structure bicyclique étant conservée. Afin de vérifier la généralité de ce phénomène, nous avons entrepris d'étudier le cas des analogues disiliciés **B**.



(A)



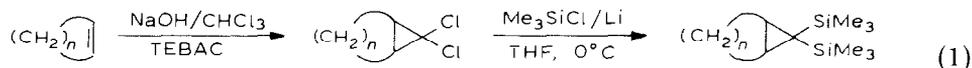
(B)

Nous envisagerons l'action du gaz chlorhydrique puis celle du complexe acide acétique-trifluorure de bore qui est un acide fort [2].

Resultats

(1) Obtention des bis(triméthylsilyl)bicyclo[n,1,0]alcanes (1-3)

Les dérivés 1-3 sont aisément obtenus selon un processus original précédemment proposé par nous [3] suivant le schéma général 1, où TEBAC = $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl^-$.



- (1, $n = 3$) (rdt, 50%)
 (2, $n = 4$) (rdt, 60%)
 (3, $n = 6$) (rdt, 63%)

(2) Action d'HCl gazeux

Nous avons mis les dérivés 1-3 à réagir en présence d'HCl gazeux. Les résultats obtenus, que l'on peut comparer à ceux observés avec les composés monosilylés, sont résumés dans la Fig. 1.

On constate que la réaction évolue différemment en fonction de la taille du grand cycle (valeur de n). Ainsi, alors que 1 et 2 subissent une protonation sur le carbone 1 donnant respectivement 4, 5 et 6, produit originaux, 3 placé dans les mêmes conditions est récupéré inchangé. Dans ce dernier cas, l'addition de chlorure d'aluminium au milieu réactionnel conduit à la formation de Me_3SiCl par scission d'une des liaisons C-SiMe₃ (on peut raisonnablement penser qu'il s'agit de celle en position *endo*, devant entraîner une décompression stérique importante de la molécule). L'hydrocarbure monosilylé 3a qui en résulte n'a pu être isolé *. Il réagit à son

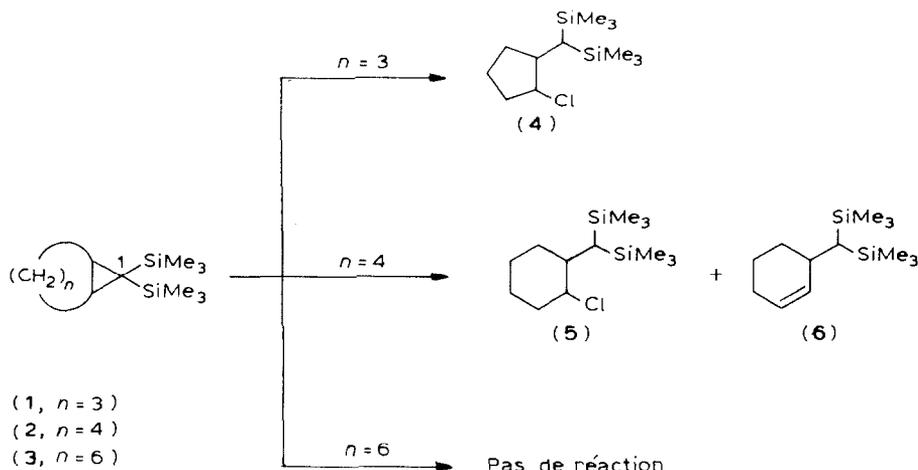
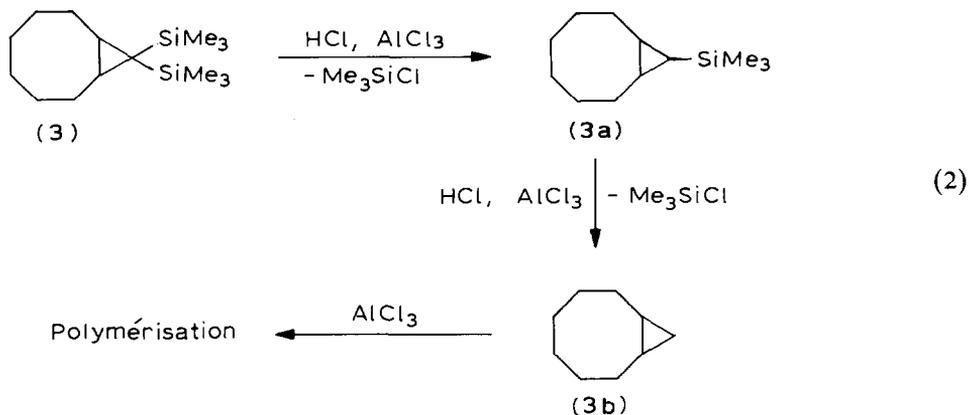


Fig. 1. Action du gaz chlorhydrique sur les dérivés 1-3.

* Lorsqu'on suit la réaction en RMN 1H , on ne note pas l'apparition de signaux dans la zone où résonent habituellement les protons éthyléniques, ce qui confirme bien que la structure bicyclique est conservée.

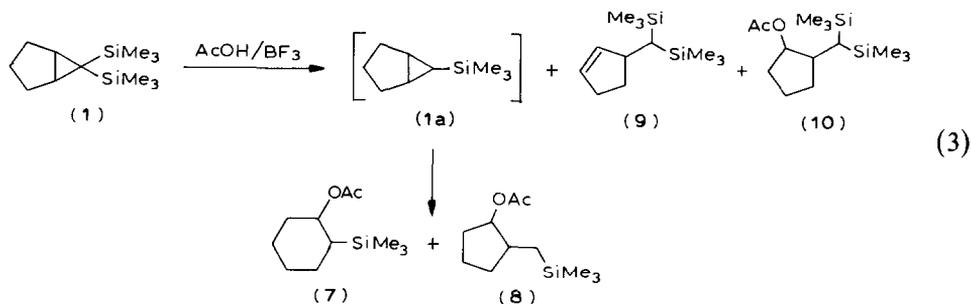
tour selon le même processus et l'on récupère, en fin de réaction, un mélange de produits lourds non siliciés provenant vraisemblablement de la polycondensation du bicyclo[6,1,0]nonane (**3b**), en présence d' AlCl_3 (éq. 2).



L'utilisation d'un défaut d' HCl ne permet pas d'isoler **3a**. On observe alors une réaction comparable à la précédente mais incomplète, une partie de **3** étant récupérée inchangée: **3a** plus réactif que **3** doit donc réagir dans le milieu réactionnel au détriment de ce dernier.

(3) Action d' $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$

L'action du complexe $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$ sur **1** conduit à un mélange de 4 produits dans les proportions $7/8/9/10 = 52/11/16/21$ (éq. 3).



On note la formation de Me_3SiF , ce qui implique qu'une partie de **1** réagit par scission d'une liaison $\text{C}-\text{SiMe}_3$ conduisant ainsi à **1a**. Ce dernier n'est pas isolé: plus réactif que le produit de départ, il réagit spontanément avec $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$ pour donner **7** et **8**. Ce résultat est compatible avec ce que nous avons constaté par ailleurs concernant la réactivité de **1a** [1]. **9** et **10** n'avaient pas été précédemment décrits.

A partir de **2**, on isole, dans les mêmes conditions, **11** et **6** (rdt. 85%; **11/6** ~ 60/40) (éq. 4). Au cours de la réaction, on ne décèle à aucun moment la présence de Me_3SiF . On retrouve donc ici des résultats comparables à ceux observés avec HCl .

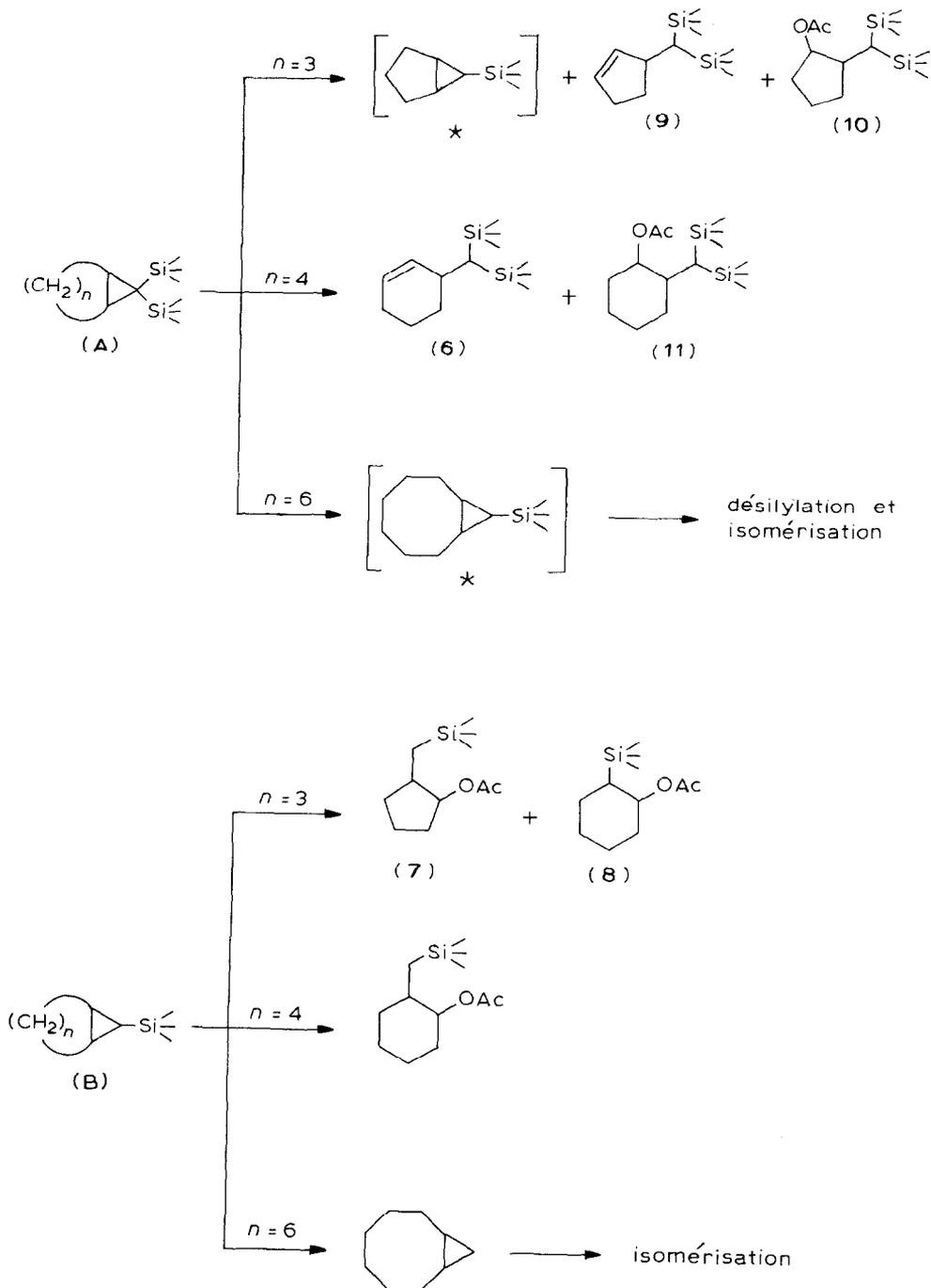
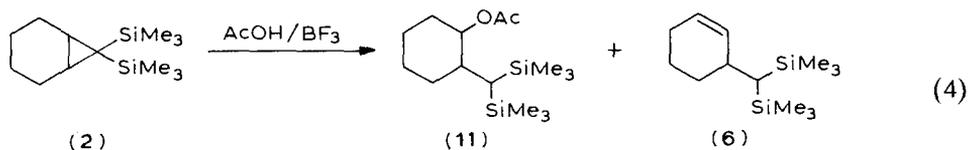
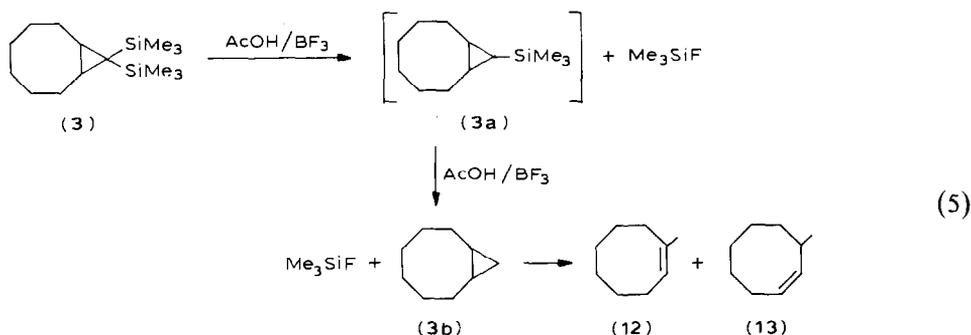


Fig. 2. Action de AcOH/BF_3 sur les dérivés de type A et B. \star Produit non isol e; réagit spontanément dans le milieu.



L'action du complexe AcOH/BF_3 sur **3** conduit à la formation de Me_3SiF et on isole un mélange de **3b**, **12** et **13** à côté de 50% de **3** récupéré inchangé (éq. 5).



L'addition d'un deuxième équivalent de réactif conduit à la disparition totale de **3**. **3b** provient de la scission de **3a** formé dans un premier stade avec dégagement de Me_3SiF ; **12** et **13** sont les produits d'isomérisation de **3b** au sein du milieu fortement acide, ce qui est en accord avec les données de la bibliographie relatives à la réactivité de ce composé [4].

Dans leur ensemble, ces réactions sont donc comparables à celles observées à partir des homologues monosiliciés [1] (Fig. 2): on note dans les deux séries un comportement similaire des dérivés où $n = 6$, qui se différencie de celui des composés à $n = 3$ et 4. Notons cependant, qu'avec ces derniers, la réaction est plus complexe en série disiliciée.

Discussion

L'analyse structurale des produits formés à partir de **1-3** montre qu'ils résultent tous d'une attaque initiale du carbone porteur des groupes silyles (rappelons qu'il en est de même lors de l'acétylation des ces composés [3]).

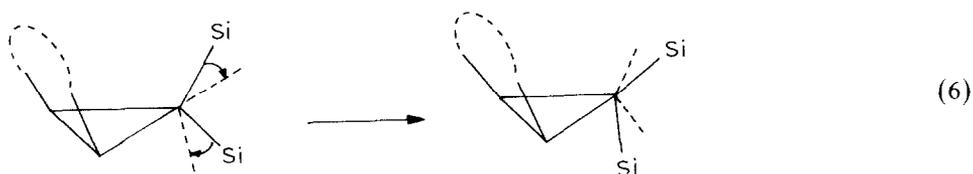
Cette position serait donc la plus riche en électrons. Il est vraisemblable que les groupes SiMe_3 sont en interaction avec les électrons du noyau cyclopropanique; ceci donnerait lieu à une conjugaison de type $(p-d)\pi$ entre les orbitales vacantes $3d$ du silicium et les orbitales courbes du cycle à 3 chaînons, comparable à celle que nous avons mise en évidence dans le cas du triméthylsilylcyclopropane [5].

L'attaque du carbone 1 peut donner lieu à plusieurs évolutions (Fig. 3). Ainsi, alors que **3** suit la voie A et **2** la voie B, **1** a un comportement intermédiaire et se transforme selon les deux processus.

L'orientation vers l'un ou l'autre de ces deux chemins ne peut être due à des facteurs électroniques mais est vraisemblablement liée à des problèmes d'ordre stérique. En effet, l'examen des modèles moléculaires montre que * les contraintes au

* L'angle Si-C-Si est pris égal à 114° qui est la valeur normale en série cyclopropanique.

niveau du silicium en position *endo* sont très importantes pour **3**, moindres pour **1** et très faibles avec **2** *. Au cours de l'interconversion le "grand cycle" se rapproche du groupe SiMe_3 et, selon le nombre de chaînons, un ou plusieurs groupes CH_2 se retrouvent en interaction étroite avec les méthyles portés par le "silicium *endo*". Ainsi, pour $n = 6$, la gêne stérique est telle que la libre rotation autour de la liaison $\text{C-Si}_{\text{endo}}$ n'est plus possible. Il doit en résulter un basculement de l'ensemble des groupes SiMe_3 vers la face *exo* ** (éq. 6).



Ce phénomène doit intervenir également mais à un degré moindre lorsque $n = 3$, du fait de l'interaction entre le CH_2 en 3 et le groupe SiMe_3 "endo".

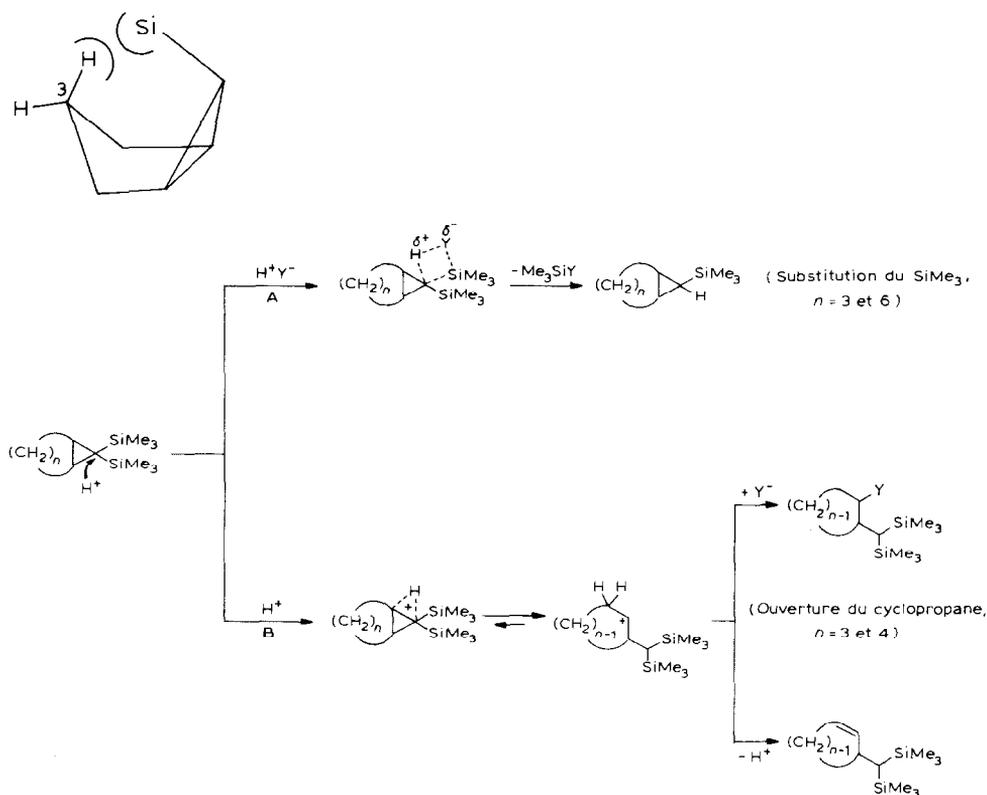
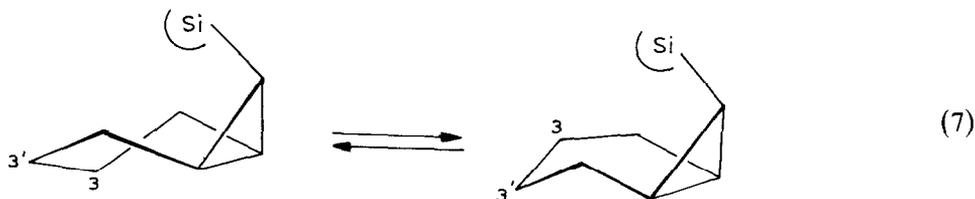


Fig. 3. Influence de la taille du cycle sur l'orientation de la scission par les acides.

* Dans la réalité, ce phénomène doit être encore plus accentué puisque l'angle Si-C-Si dans $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ a été trouvé égal à 123° [6].

** Il est vraisemblable que l'angle Si-C-Si varie assez peu toujours pour des problèmes d'ordre stérique.

Par contre avec $n = 4$, les différents maillons de la chaîne peuvent se répartir dans l'espace sans que cela fasse naître de contraintes (éq. 7).



Ces considérations permettent de rationaliser l'ensemble de nos résultats: (a) Les déformations qui interviennent dans le cas de **3** doivent considérablement gêner l'approche du cyclopropane par le réactif et l'attaque de la liaison C-Si (voie **A**) doit donc être favorisée. (b) Avec **2** la face *exo* du cycle à 3 chaînons restant toujours accessible, son attaque par l'électrophile selon la voie **B** est possible. (c) Dans le cas de **1**, la face *exo* est partiellement gênée par le basculement des groupes silyles et la taille du réactif doit alors jouer un rôle déterminant dans l'orientation de la réaction. Effectivement on constate que si, avec HCl la réaction évolue selon la voie **B**, avec le complexe AcOH/BF₃ plus volumineux, on observe simultanément la substitution du groupe SiMe₃ (voie **A**) et l'ouverture du cyclopropane (voie **B**).

Rappelons qu'en série monosiliciée, le cycle à 5 chaînons évoluait uniquement selon la voie **B**. Ces résultats ne sont pas contradictoires. En effet dans ce cas, la face *exo* doit être toujours accessible puisqu'il n'y a qu'un groupe silyle sur le cyclopropane et que la chaîne carbonée ne crée pas de gêne notable à ce niveau contrairement à ce qui se passe avec le cycle à 8 chaînons.

Conclusion

Les bis(triméthylsilyl)bicyclo[$n,1,0$]alcane réagissent avec les acides pour conduire selon les cas à la substitution d'un groupe SiMe₃ et/ou à l'ouverture du cycle à 3 chaînons. Nous avons montré que la valeur de n joue un rôle important dans l'orientation de la réaction. Des considérations d'ordre stérique nous ont permis de rationaliser l'ensemble de nos résultats expérimentaux: en particulier, il est vraisemblable que les contraintes importantes qui apparaissent lorsque $n = 6$ amènent les groupes SiMe₃ à basculer vers la face *exo* du cyclopropane rendant ainsi toute approche du réactif difficile.

Nos résultats confirment ce que nous avons observé en série monosiliciée. De plus cette étude nous a permis d'isoler des disilylméthylcyclènes et des disilylméthyl acétoxy- ou -chloro-cyclanes originaux.

Partie expérimentale

Les dérivés **1-3** sont obtenus par silylation (Me₃SiCl, Li, THF, 0°C) des analogues dichlorés selon un mode opératoire précédemment décrit [3].

Scission de **1-3** par HCl gazeux

Dans une solution de 1 g de substrat dans 15 cm³ de CCl₄ maintenue à température ambiante, on fait passer un courant d'HCl. Les temps de réaction et les

TABLEAU 1

ACTION D'HCl GAZEUX SUR 1-3

	Temps de réaction	Rdt. global (%)	Produits obtenus (%)
1	2 h	92	4
2	3 h	95	5 (40)+ 6 (60)
3	4 jours	-	pas de réaction

TABLEAU 2

ACTION D'(AcOH)₂BF₃ sur 1-3

	Temps de réaction	Rdt. global (%)	Produits obtenus (%)
1	2 h 30 min	85	7 (18), 8 (54), 9 (21), 10 (16)
2	5 h	85	6 (65), 11 (35)
3	12 h	80	3b (100)

TABLEAU 3

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS (4-6 ET 9-11)

	IR ν (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (60 MHz) ^a	RMN ¹³ C (62.8 MHz) ^a
4	2950; 1250; 850	^b 1s à 0.01 (9H) SiMe ₃ ; 1s à 0.06 (9H) SiMe ₃ ; 1d à 0.6 (1H) (<i>J</i> 1.75 Hz); 1 massif de 1.2 à 1.8 (4H) CH ₂ -CH ₂ ; 1 massif de 1.9 à 2.06 (2H) CH ₂ ; 1 m à 2.2 (1H) (<i>J</i> 1.75 Hz; <i>J</i> 9.5 Hz et <i>J</i> 11 Hz); 1m à 3.86 (1H) (<i>J</i> 9.5 Hz; <i>J</i> 7.5 Hz et <i>J</i> 8 Hz)	3CH à 66.53 (<i>J</i> 150 Hz); 49.2 (<i>J</i> 130 Hz); 15.4 (<i>J</i> 112 Hz); 3CH ₂ à 35.32 (<i>J</i> 132 Hz); 29.93 (<i>J</i> = 130 Hz); 21.87 (<i>J</i> 120 Hz); 2SiMe ₃ à 2.56 et 0.65 (<i>J</i> = 120 Hz).
5	2950; 2870; 1250; 850	1s à 0.015 (9H) SiMe ₃ ; 1s à 0 (9H) SiMe ₃ ; 1s élargi à 0.7 (1H); 1 massif de 1 à 2.5 (9H); 1 m à 3.8 (1H)	3CH à 67.94 (<i>J</i> 150 Hz); 47.22 (<i>J</i> 130 Hz); 17.7 (<i>J</i> 106 Hz); 4CH ₂ à 38.7 (<i>J</i> 130 Hz); 33.45 (<i>J</i> 125 Hz) 27.0 (<i>J</i> 130 Hz); 26.5 (<i>J</i> 130 Hz) 2SiMe ₃ à 3.1 et 1.02 (<i>J</i> 120 Hz)
6	3035; 2950; 1650; 1250; 850	1s à 0.01 (18 H) 2SiMe ₃ ; 3 massifs de 1.3 à 2.6 (8H); 1 signal large à 5.6 (2H)	4CH à 134.5 (<i>J</i> 152 Hz); 126.2 (<i>J</i> 156 Hz); 35.6 (<i>J</i> 124 Hz); 22.0 (<i>J</i> 106 Hz); 3 CH ₂ à 32.5 (126 Hz); 25.08 (126 Hz); 23.61 (126 Hz)
9	3035; 2950; 1645; 1250; 850	1s à 0.015 (18 H) 2SiMe ₃ ; 1 massif entre 1.3 et 2.5 (6H); 1 signal large à 5.75 (2H) H éthyléniques.	
10	2950; 1740; 1250; 850	1s à 0.16 (18H) 2SiMe ₃ ; 1 signal large à 0.6 (1H) CH(SiMe ₃) ₂ ; 1 massif centré à 1.8 (7H) H du cycle; 1s à 2.1 (3H) CH ₃ CO; 1 massif centré à 3.85 (1H) CHOCOCH ₃ .	
11	2950; 1746; 1250; 850	1s à 0.06 (9H) SiMe ₃ ; 1s à 0.1 (9H) SiMe ₃ ; 1m centré à 1.65 (1OH) H du cycle; 1s à 2 (3H) CH ₃ CO; 1m centré à 4.5 (1H) H au pied de l'acétate.	

^a Solvant CDCl₃; δ (ppm/TMS). ^b Spectre enregistré à 250 MHz.

rendements obtenus sont contenus dans le Tableau 1. Les caractéristiques physicochimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 3.

Dans le cas de **3**, l'addition de 0.5 équivalent d' AlCl_3 s'avère nécessaire pour effectuer la scission. On note alors la formation de Me_3SiCl (1 singulet à 0.5 ppm en RMN ^1H qui disparaît par addition de D_2O pour donner un singulet à 0.02 ppm).

Scission de 1-3 par $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$

A une solution de 1 g de substrat dans 15 cm^3 de CCl_4 on additionne à 0°C un ou deux équivalents (cf. partie résultats) du complexe $(\text{AcOH})_2\text{BF}_3$ (produit commercial). Puis on laisse remonter la température à 20°C .

La réaction est suivie en RMN ^1H , sa durée et les rendements obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2 et les caractéristiques physicochimiques des dérivés **9**, **10** et **11** dans le Tableau 3. Celles des composés **7** et **8**, **3b**, **12** et **13** sont conformes à celles précédemment décrite [1].

Bibliographie

- 1 M. Ahra, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 15.
- 2 (a) D.P.N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1927; (1958) 3910;
(b) V. Gold et T. Rilet, *J. Chem. Soc.*, (1961) 1976.
- 3 M. Laguerre, M. Grignon-Dubois et J. Dunoguès, *Tetrahedron*, 37 (1981) 1161.
- 4 K.B. Wiberg et A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 519.
- 5 M. Grignon-Dubois, A. Marchand, J. Dunoguès, B. Barbe et M. Pétraud, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 19.
- 6 T. Fjeldberg, R. Seip, M.F. Lappert et A.J. Thorne, *J. Mol. Struct.*, 99 (1983) 295.