

Preliminary communication

Thia-6 diphenyl-3,3 sila-3 (et germa-3)bicyclo[3.1.0]hexanes

G. Manuel*, A. Faucher et P. Mazerolles

Laboratoire des Organométalliques, (U.A. 477), Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse-Cedex (France)

(Reçu le 23 février 1987)

Abstract

6-Thia-3,3-diphenyl-3-sila-(and 3-germa-)bicyclo[3.1.0]hexanes are prepared from the corresponding metallaoxiranes using triphenylphosphorus sulfide with trifluoroacetic acid as solvent. These thiiranes are unstable compared to the corresponding oxiranes. Partial desulfurization results from thermic or chemical processes leading to 1-metallacyclopent-3-enes. Cyclometallathianes are potential precursors of metallathiones and thiofunctional metallacyclopentanes.

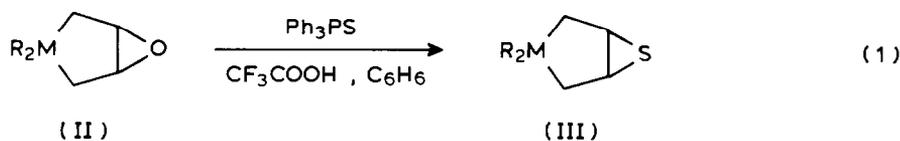
Les sila-3 et germa-3 cyclopentènes et leurs dérivés métalla-2 et -3 bicyclo[3.1.0]hexaniques sont des précurseurs de choix pour accéder à de nouvelles classes de composés sila- et germa-cycliques [1–11] ainsi qu'à des espèces π -liées du silicium et du germanium (silanones [12], germanones [12], sila-2 allène [6], germaéthylène [6]).

Nous décrivons dans cette communication préliminaire la synthèse et quelques propriétés chimiques et physico-chimiques d'une nouvelle classe de composés: les thia-6 métalla-3 bicyclo[3.1.0]hexanes (III).

Parmi les différentes méthodes de préparation des thiiranes [13], nous avons choisi celles qui utilisent comme précurseur les oxiranes correspondants, l'action directe du soufre élémentaire sur le diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 conduisant essentiellement à des polysulfures polycycliques [14]. Nous avons vérifié que le thiocyanate de potassium * ne réagissait pas sur les oxa-6 métalla-3 bicyclo[3.1.0]hexanes (II) déjà décrits [1,8]. Des méthodes utilisées, la plus satisfaisante consiste à faire réagir le sulfure de triphénylphosphine sur un oxiranne bicyclique silicié ou germanié (II) en milieu trifluoroacétique, selon le mode

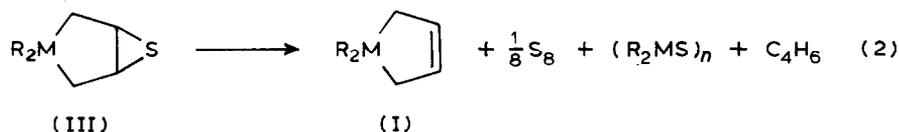
* Van Tamelen [15] a utilisé KSCN avec succès pour transformer l'oxyde de cyclohexène en thiiranne correspondant mais a effectivement remarqué que ce réactif était sans action sur l'oxyde de cyclopentène.

opérateur décrit par Chan et al. [16]. Remarquons que les rendements en thiiranes métallés sont très supérieurs à celui observé en série carbonée (éq. 1).



(R = Ph , Me ; M = Si , Ge ; rendement : R₂M = H₂C , 35 % ;
Ph₂Si , 65% ; Ph₂Ge , 75%)

Dès 20°C, les thiiranes diméthylés (III) (R = Me) subissent une décomposition lente libérant du soufre, du butadiène et les composés métallés correspondants (éq. 2).



Par contre, les dérivés diphenylés (III) (R = Ph) possèdent une meilleure stabilité thermique et peuvent être isolés et purifiés.

Nous avons étudié quelques propriétés chimiques et thermiques des composés (III) (Schéma 1) et mis en évidence leur grande différence de comportement avec les oxiranes homologues (II): en effet, ces derniers, dans les mêmes conditions, ne réagissent pas sur LiAlH₄ [10] ou Ph₃P; ils sont stables, en tube scellé, jusqu'à 300°C et réagissent sur Et₂NLi pour conduire quantitativement aux métalla-1 cyclopentène-2 ols-4 correspondants [9a].

On peut donc conclure à l'instabilité thermique et chimique des thiiranes III qui ont souvent tendance à perdre un atome de soufre avec formation du métallacyclopentène (I) correspondant alors que les oxiranes présentent, dans les mêmes

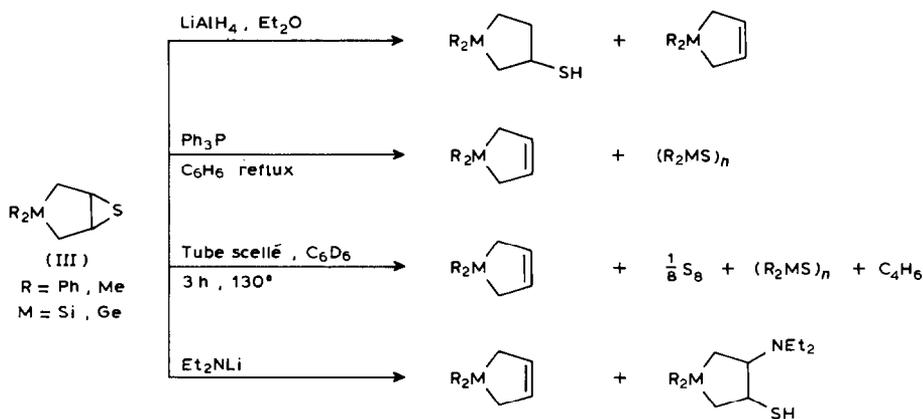
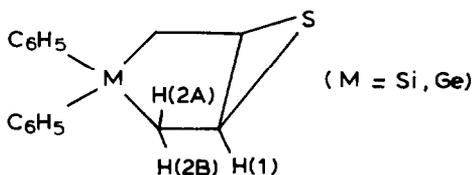


Schéma 1

conditions, une bien meilleure stabilité. Nous poursuivons l'étude des propriétés des thiiranes III, précurseurs potentiels de métallathiones $[R_2M=S]$ [17] et de métallacyclopentanes thiofonctionnels.

Le thia-6 diphenyl-3,3 sila-3 bicyclo[3.1.0] hexane, liquide visqueux, cristallise après purification sur colonne de gel de silice (éluant: pentane). Pour éliminer les dernières traces de solvant, on chauffe à $70^\circ\text{C}/0.01\text{ mmHg}$. A partir de 13.0 g d'oxiranne, on isole 9.0 g de thiirane silicié (III). Rdt. 65%; p.F 54°C . Analyse: Trouvé: C, 71.41; H, 6.09; S, 11.60. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{SiS}$ calc.: C, 71.58; H, 6.00; S, 11.94%. Spectre infra-rouge (solution à 5% dans CCl_4): bandes d'absorption à 3080, 3060, 3020, 2960, 2910, 1490, 1430, (F), 1400, 1320, 1185, 1160, 1130 (F), 1110 (F), 960, 860, 700 (F), 530 (F) cm^{-1} .

Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta(\text{ppm})$: 7.70–7.25 (m, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 3.59 (H(1)), 2.03 (H(2A)) 1.81 (H(2B)), $J_{2A,2B}$ 16.33 Hz, $J_{1,2B}$ 4.53 Hz, $J_{1,2A}$ 0.0 Hz. RMN



^{29}Si (59.63 MHz, CDCl_3 , TMS) $\delta(\text{ppm})$: 11.3. Spectre de masse: m/e (fragments caractéristiques pour ^{28}Si , I%); 268 (M^+ , 33); 236 (diphénylsilacyclopentène, 86); 214 (Ph_2SiS , 27); 182 (Ph_2Si , 98); 158 (PhSiC_4H_6 , 100); 105 (PhSi , 100).

Le thia-6 diphenyl-3,3 germa-3 bicyclo[3.1.0]hexane, après purification sur colonne de gel de silice et élution au pentane, est un liquide visqueux. A partir de 16.0 g d'oxiranne germanié (II), on isole 12.7 g de thiirane. Rdt. 75%, n^{20} 1.6423; Analyse: Trouvé: C, 61.18; H, 5.15; S, 10.14. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{GeS}$ calc.: C, 61.43; H, 5.15; S, 10.24%. Spectre infrarouge (entre lames NaCl); bandes d'absorption à 3080, 3060, 3020, 2980, 1490 (F), 1140 (F), 1410 (m), 1320 (F), 1130, 1100, 970, 800, 780 (F), 740 (F), 720 (F) cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des thiiranes à 1030 et 645 cm^{-1} , bien que peu intenses, sont présentes dans le spectre. Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta(\text{ppm})$: 7.76–7.25 (m, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 3.64 (H(1)), 2.12 (H(2A)), 1.85 (H(2B)), $J_{2A,2B}$ 14.85 Hz, $J_{1,2B}$ 3.6 Hz; $J_{1,2A}$ 0.0 Hz. Spectre de masse: m/e (fragments caractéristiques pour ^{74}Ge , I%): 314 (M^+ , 5); 282 ($M-S$, 57); 260 (Ph_2GeS , 14); 228 (Ph_2Ge , 100); 183 (PhGeS , 12); 151 (PhGe , 74).

Remerciements. Les auteurs remercient vivement les sociétés Exxon Chemical (France) et l'Air Liquide, Département Chimique, qui nous ont fourni, à titre gracieux, des échantillons importants de butadiène et d'acide méta-chloroperbenzoïque, produits de base pour cette étude.

Références

- (a) G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 133; (b) P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 619; (c) G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 147.
- M. Lesbre, G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) C14.
- G. Manuel, A. Faucher et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 127.
- G. Manuel, A. Faucher et A. Laporterie, travaux non publiés.

- 5 (a) D. Seyferth, T.F. Jula, D.C. Mueller, P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 657; (b) G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 303; (c) G. Manuel, G. Cauguy et P. Mazerolles, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 143.
- 6 (a) G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *Tetrahedron*, 34 (1978) 1951; (b) T.J. Barton, E.A. Kline et P.M. Garvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3078.
- 7 (a) G. Manuel, G. Bertrand et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 7; (b) M. Lesbre, G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 284 (1977) 709.
- 8 (a) G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 269 (1969) 1553; (b) G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 5.
- 9 (a) G. Manuel, G. Bertrand et F. El Anba, *Organometallics*, 2 (1983) 391; (b) A. Laporterie, J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C89; (c) J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, *Phosphorus and Sulfur*, 27 (1986) 191 et réf. citées.
- 10 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) C33.
- 11 (a) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, *Organometallics*, 4 (1985) 636. (b) L.C. Ananias de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, *ibid.*, 5 (1986) 2205.
- 12 (a) G. Manuel, G. Bertrand, W.P. Weber et S.A. Kazoura, *Organometallics*, 3 (1984) 1340; (b) I.M.T. Davidson, A. Fenton, G. Manuel et G. Bertrand, *ibid.*, 4 (1985) 1324; (c) K.T. Kang, G. Manuel et W.P. Weber, *Chem. Lett. (Japon)*, 10 (1986) 1685.
- 13 D.D. Reynolds et D.L. Fields dans A. Weissberger, *The chemistry of Heterocyclic Compounds Part One*, Chap. III, Interscience Publishers, (1964) 576.
- 14 (a) E.A. Chernyshev, O.V. Kuz'min, A.V. Lebedev, A.I. Gusev, N.I. Kirillova, N.G. Komalenkova, N.S. Nametkin et V.D. Tyurin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 3 (1984) 633; (b) E.A. Chernyshev, O.V. Kuz'min, A.V. Lebedev, V.G. Zaikin, A.I. Mikaya, *ibid.*, 4 (1986) 902.
- 15 E.E. Van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3444.
- 16 T.H. Chan et J.R. Firkenbine, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2881.
- 17 (a) D.L. Mayfield, R.A. Flath et L.R. Best, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2444; (b) L.H. Sommer et J. McLick, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 171; (c) H.S.D. Soysa, I.N. Jung et W.P. Weber, *ibid.*, 171 (1979) 177; (d) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau et J. Satgé, *ibid.*, 249 (1983) C17; (e) J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé, *ibid.*, 282 (1985) 315; (f) J. Barrau, M. El Amine, G. Rima et J. Satgé, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 615; (g) J. Barrau, M. El Amine, G. Rima et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 323.