

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) C1–C3
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22339PC

Preliminary communication

Le 3,4-diméthylsilole

Jean-Pierre Bêteille, André Laporterie et Jacques Dubac

Laboratoire des Organométalliques, URA CNRS 477, Université Paul-Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 18 septembre 1991)

Abstract

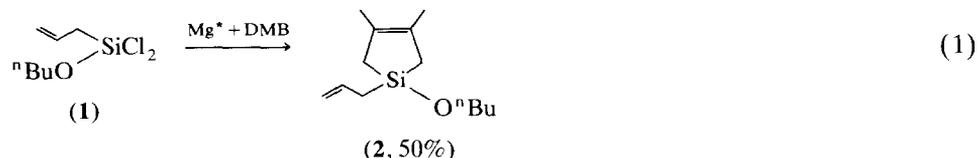
Flash vacuum pyrolysis of 1-allyl-3,4-dimethylsilacyclopent-3-ene gives a complex mixture in which the 3,4-dimethylsilole is the main product. This new simple silole has been characterized by NMR and MS data and by its adduct with maleic anhydride.

Le développement de la chimie des hétérocyclopentadiènes (ou métalloles) du groupe 14, qui a fait l'objet de revues récentes [1,2], a été marqué au cours des dernières années:

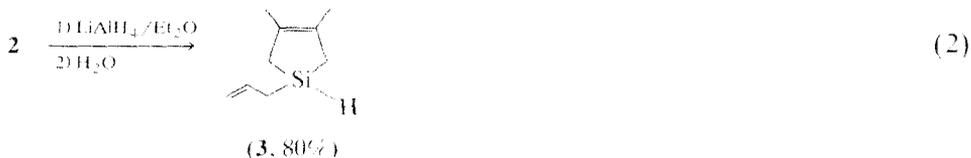
- par la synthèse de siloles, germoles et stannoles *C*-non substitués [1,3] et de nombreux dérivés *C*-méthylés, stabilisés à l'état monomère, porteurs de groupements fonctionnels sur l'atome de silicium ou de germanium [1,4,5];
- par la mise en évidence de propriétés originales pour eux-mêmes ou pour leurs dérivés (les métallanorbodiènes par exemple) [1];
- et par la possibilité d'obtenir des anions métallacyclopentadiénures [2,6] et des complexes- π [2].

Nous décrivons ici la synthèse et l'identification du silole le plus simple connu à ce jour, porteur de deux liaisons Si–H, stable à l'état monomère, le 3,4-diméthylsilole.

La synthèse du précurseur, le 1-allyl-3,4-diméthyl-1-silacyclopent-3-ène (**3**), a été effectuée en deux étapes à partir de l'allyl-*n*-butoxydichlorosilane (**1**) selon les réactions 1 et 2.



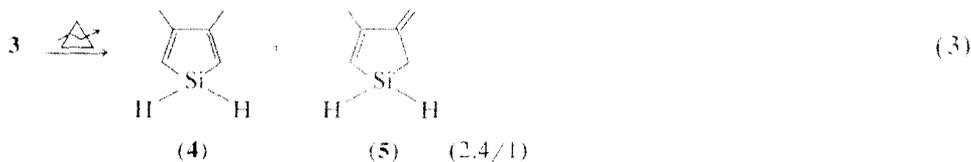
Correspondence to: Dr. J. Dubac, Laboratoire des Organométalliques, URA-CNRS 477, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.



Par suite de la faible réactivité du 2,3-diméthylbutadiène (DMB) vis-à-vis d'un dichlorosilane, en particulier d'un allyldichlorosilane, en présence de magnésium, l'utilisation du magnésium hautement réactif (Mg^*) préparé selon Riecke [7], nous a préalablement permis d'obtenir, avec de bons rendements, des 1-*R*-1-allyl-3,4-diméthyl-1-silacyclopent-3-ènes ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$) [4a,b]. La même technique a été mise en oeuvre pour la synthèse du silacyclopentène **2**, en réalisant toutefois l'addition inverse, c'est à dire en ajoutant lentement à l'aide d'une canule, la solution dans le THF de (2,3-diméthylbut-2-ène-1,4-diyl)-magnésium [7c]. La réaction est effectuée ($-70^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ et température ambiante/ 10 h) sur 10 g (46.9 mmol) d'allyl-*n*-butoxydichlorosilane (**1**), 46.9 mmol de Mg^* ($\text{MgCl}_2/\text{naphtalène}/\text{lithium}$ [7c]) et 7.7 g (93.7 mmol) de DMB fraîchement distillé. Après filtration, le résidu est concentré, repris à l'hexane, centrifugé et distillé. On recueille 4.89 g de silacyclopentène **2** (Rdt. 50%). Eb. $85^\circ\text{C}/1 \text{ mmHg}$. RMN (^1H , 60 MHz , CDCl_3): δ 0.90 (t, 3H, Me(Bu)), 1.35 et 1.70 (2 massifs, 16H, SiCH_2 , C-Me cycle, $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 3.60 (t, 2H, CH_2O), 4.75 et 5.00 (2 massifs, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.40 à 6.10 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$).

La réduction par LiAlH_4 au sein d'éther (éq. 2), selon les conditions habituelles, du silacyclopentène **2** donne du *n*-butanol et le silacyclopentène **3** avec un rendement de 80%. Eb. $62^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$. RMN (^1H , 60 MHz , C_6D_6): δ 1.50 et 1.70 (2 massifs, 12H (4/8), SiCH_2 , et C-Me), 4.30 (m, 1H, SiH), 4.80 et 5.10 (2 massifs, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.40 à 6.10 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$).

La pyrolyse éclair (éq. 3) du silacyclopentène **3** (1 g) a été réalisée à 600°C sous une pression de 0.05 mmHg , en utilisant l'appareillage préalablement décrit (Réacteur tubulaire en quartz) [4b].



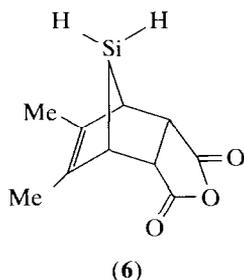
Le produit brut (0.3 g), analysé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire, est constitué d'un mélange complexe dans lequel sont identifiés deux produits principaux (70%), le 3,4-diméthylsilole (**4**) et son isomère transoïde (**5**) dans le rapport 2.4/1. Le silole **4** a été purifié à 90% sur colonne préparative (20% SE 30/Chromosorb W):

- RMN ^1H (300 MHz , C_6D_6): δ 1.74 (singulet élargi, 6H, C-Me), 4.36 (m, 2H, SiH), 5.62 (singulet élargi, 2H, $\text{C}=\text{CH}$); ^{13}C (75.47 MHz , C_6D_6): δ 20.7 (Me), 119.6 (C_α du cycle), 161.0 (C_β du cycle); ^{29}Si (59.63 MHz , C_6D_6): δ -49.5 (Tous les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS):

- GC/MS (70 eV): 111 (9), 110 (M^+ , 73), 109 (58), 108 (6), 107 (12), 96 (15), 95 ($[M - \text{Me}]^+$, 100%), 93 (18), 83 (16), 82 (29), 81 (19), 80 (5), 79 (5), 70 (13), 69 (59), 68 (28), 67 (78), 66 (27), 65 (9), 56 (7), 55 (46), 54 (14), 53 (50).

20 mg de silole **4** ainsi purifié sont traités par une quantité équimolaire d'anhydride maléique au sein de C_6D_6 . L'analyse par RMN (^1H , 300 MHz) permet

l'identification de l'adduit **6**: δ 1.45 (s, C-Me), 1.98 (m, SiCH), 2.80 (m, O=CCH), 3.36 (d, 2J 21 Hz, SiH_{syn}), 3.92 (d, 2J 21 Hz, SiH_{anti}); O=CCH {SiCH} 2.80 (s), SiH_{syn} {SiH_{anti}} 3.36 (s) [8]. Cet adduit, comme ceux d'autres 3,4-diméthylsiloles à liaison Si-H, se présente sous la forme d'un seul stéréoisomère probablement de configuration *endo* [4b].



La pyrolyse éclair de 1-*R*-1-allylsilacyclopent-3-ènes (R = Me, Ph), qui met en jeu un processus de rétro-ène réaction avec formation de 2*H*- et 3*H*-siloles intermédiaires, est une réaction univoque si la chaîne allylique n'est pas substituée [4b]. La pyrolyse éclair du silacyclopentène **3** à liaison Si-H apparaît plus complexe, et le rendement en silole plus faible (29% pour **4**).

Toutefois, ce résultat préliminaire montre que le silole **4** est stabilisé à l'état monomère par les deux groupements méthyles portés par les carbones du cycle et, par conséquent, que cette stabilisation est générale pour cette série de dérivés quels que soient les substituants portés par le silicium [1]. Cette stabilisation, qui résulterait d'un effet électronique [1], est plus efficace qu'un encombrement stérique au niveau du silicium puisque le 1,1-diméthylsilole, isomère de **4**, est instable à l'état monomère [9].

Une voie de synthèse analogue à celle décrite ici est actuellement envisagée pour accéder au silole lui-même à partir du butadiène.

Bibliographie et notes

- 1 J. Dubac, A. Laporterie et G. Manuel, Chem. Rev., 90 (1990) 215 et références citées.
- 2 E. Colomer, R.J.P. Corriu et M. Lheureux, Chem. Rev., 90 (1990) 265 et références citées.
- 3 T. Tsumuraya et W. Ando, Organometallics, 9 (1990) 869.
- 4 (a) J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, J.P. Bêteille et P. Dufour, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 17 (1987) 783; (b) J.P. Bêteille, M.P. Clarke, I.M.T. Davidson et J. Dubac, Organometallics, 8 (1989) 1292; (c) J.P. Bêteille, A. Laporterie et J. Dubac, *ibid.*, 8 (1989) 1799.
- 5 (a) P.J. Fagan et W.A. Nugent, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2310; (b) P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave et J. Dubac, J. Organomet. Chem., 384 (1990) 61.
- 6 P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave et J. Dubac, Organometallics, 9 (1990) 3001.
- 7 (a) R.D. Riecke et P.M. Hudnall, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 7178; (b) R.D. Riecke et S.E. Bales, *ibid.*, 96 (1974) 1715; (c) R.D. Riecke et H. Xiong, J. Org. Chem., 56 (1991) 3109 et références citées.
- 8 Pour les adduits des siloles à liaison Si-H à l'anhydride maléique, des deux signaux RMN (^1H) dus aux atomes (Si)-H_{syn} et (Si)-H_{anti} (par rapport à la liaison C=C), le signal à champ fort a été attribué au proton (Si)-H_{syn} par suite du blindage magnétique provoqué par la liaison C=C [1,4b].
- 9 A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 321.