

CYCLOADDITION DE DIÉNOPHILES ORGANOMETALLIQUES AU DIMÉTHYL-1,1
DIPHÉNYL-2,5 SILACYCLOPENTADIÈNE

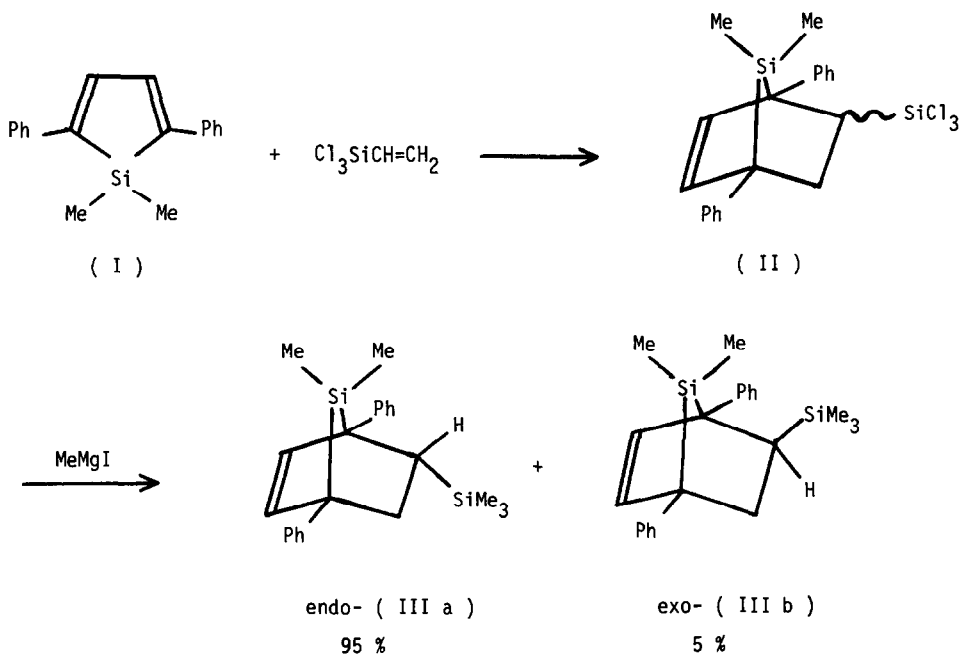
A. LAPORTERIE, J. DUBAC, P. MAZEROLLES et M. LESBRE

Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31-Toulouse.

(Received in France 27 October 1971; received in UK for publication 29 October 1971)

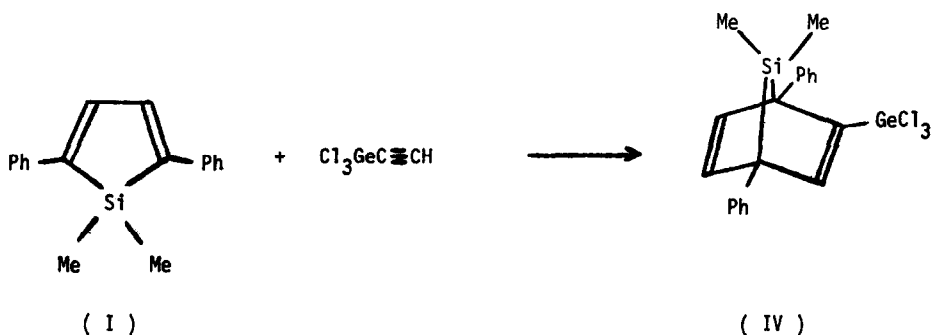
Les composés organométalliques du type $\text{Cl}_3\text{MCH}=\text{CH}_2$ et $\text{Cl}_3\text{M}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) sont de très bons diénophiles vis à vis des diènes usuels^(1,2). En vue d'étudier la stabilité des norbornènes et norbornadiènes possédant deux hétéroatomes dont un en position 7, nous avons envisagé l'action de ces diénophiles sur le diméthyl-1,1 diphényl-2,5 silacyclopentadiène (I)⁽³⁾.

Ce silacyclopentadiène réagit en tube scellé sur le vinyltrichlorosilane à 150°C. Le produit d'addition (II) très visqueux et fluorescent est isolé avec un rendement de 90%. Après méthylation, le mélange des deux isomères endo-(IIIa) et exo-(IIIb) est distillé (Eb. 162°/0,04 mm ; $n_D^{20} = 1,5875$), et l'analyse configurationnelle réalisée par résonance protonique.



- R.M.N. : (II) SiMe (syn, anti), τ 9,8 et 10,0 ; H_5 et H_6 , τ 6,7 - 8,0 ; H_2 et H_3 , τ_A 3,35 , τ_B 3,62 , J_{AB} 7 Hz ; protons aromatiques , τ 2,6 - 3,2.
- (III) SiMe (syn, anti) , τ 10,05 et 9,85 ; SiMe (endo, exo) , τ 10,20 et 9,50 ; H_5 et H_6 , τ 6,9 - 8,3 ; H_2 et H_3 , τ_A 3,48 , τ_B 3,78 , J_{AB} 7 Hz ; protons aromatiques , τ 2,6 - 3,1.

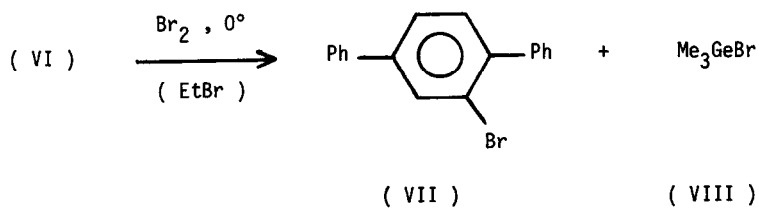
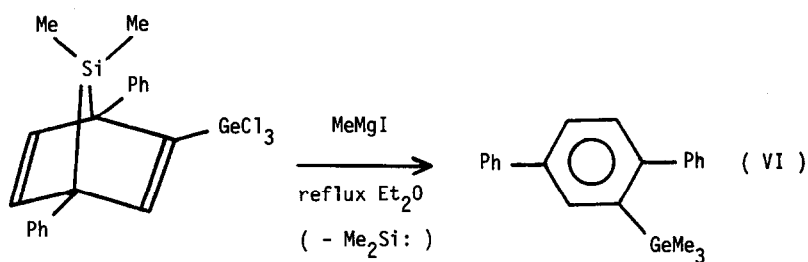
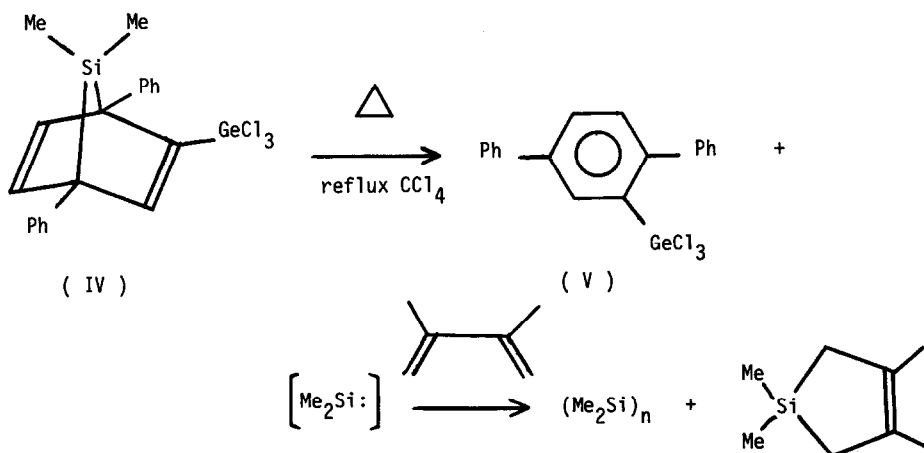
La réaction de cycloaddition entre l'éthynyltrichlorogermane et le silacyclopentadiène (I) est effectuée dans le tétrachlorure de carbone à la température du reflux (Rdt. 95 %) :



- R.M.N. : (IV) SiMe (syn, anti) , τ 9,8 et 9,5 ; H_5 et H_6 , τ_A 3,02 , τ_B 3,20 , J_{AB} 5 Hz ; protons aromatiques , τ 2,50 - 2,90 ; H_3 , τ 2,4.

Il est important de ne pas prolonger la réaction au-delà de deux heures, car la décomposition du diméthyl-7,7 diphényl-1,4 trichlorogermyl-2 sila-7 norbornadiène (IV) se produit alors, donnant le diméthylsilylène et le trichlorogermyl-2' p-terphényle (V). Cette décomposition , détectée par R.M.N. dès 40° , est si aisée que l'action de l'iodure de méthylmagnésium au reflux de l'éther sur le composé d'addition (IV) conduit au triméthylgermyl-2' p-terphényle (VI) (F. 103°) , dont la structure est confirmée par clivage de la liaison Ge - C_{ar} à l'aide du brome, et caractérisation du bromure (VII) déjà connu⁽⁴⁾, ainsi que du triméthylbromogermane (VIII) .

Les sila-7 norbornadiènes, obtenus à partir du diméthyl-1,1 tétraphényl-2,3,4,5 silacyclopentadiène, sont des composés assez stables ne libérant le diméthylsilylène qu'à des températures de 200° à 300°^(5,6). Il en est de même pour le produit d'addition du diphénylacétylène sur le silacyclopentadiène (I) décrit récemment par MARUCA, tandis que celui provenant de l'action



du benzyne sur ce même composé à la température ambiante n'a pu être isolé⁽⁷⁾.

Le composé (IV) a une stabilité intermédiaire entre celle de ces deux sila-7 norbornadiènes et donne le diméthylsilylène au reflux des solvants usuels. Contrairement à ce composé, les sila-7 norbornènes (II) et (III) sont des composés stables qui ne libèrent pas de silylène.

REFERENCES

- (1) G. H. WAGNER, D. L. BAILEY, A. N. PINES, M.L. DUNHAM et D.B. Mc INTIRE, Ind. Eng. Chem., **45**, 367 (1953).
- (2) J. DUBAC, P. MAZEROLLES, A. LAPORTERIE et P. LIX, Bull. Soc. Chim. France, 125 (1971).
- (3) W. H. ATWELL, D. R. WEYENBERG et H. GILMAN, J. Org. Chem., **32**, 885 (1967).
- (4) T. NOZAKI et Y. HARADA, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1733 (1962).
- (5) H. GILMAN, S. G. COTTIS et W.H. ATWELL, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1596 (1964).
- (6) H. K. HOTA et C. J. WILLIS, J. Organometal. Chem., **15**, 89 (1968).
- (7) R. MARUCA, J. Org. Chem., **36**, 1626 (1971).