

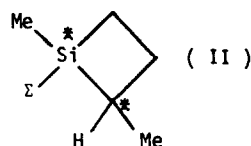
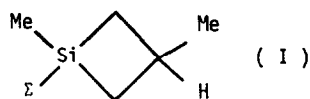
SYNTHESES STEREOSELECTIVES DE DIMETHYL-1,2 (ET DIMETHYL-1,3) SILACYCLOBUTANES

J. DUBAC , P. MAZEROLLES et B. SERRES

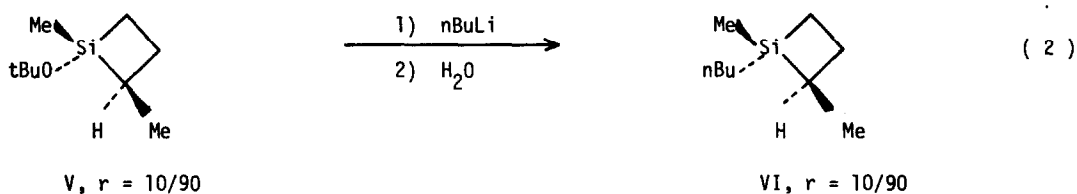
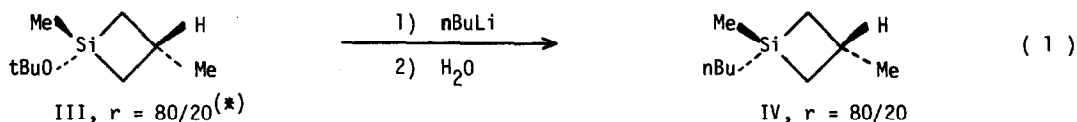
Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31-TOULOUSE

(Received in France 11 July 1972; received in UK for publication 17 July 1972)

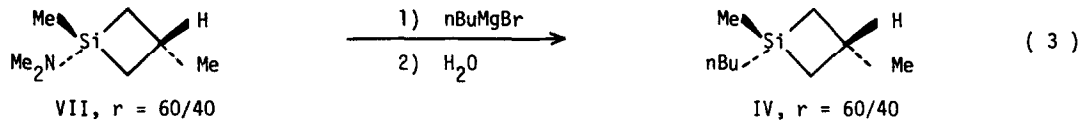
Nous avons précédemment décrit l'alcoolyse et l'aminolyse stéréosélectives des diméthyl-1,2 (et diméthyl-1,3) silacyclobutanes⁽¹⁾, et préparé les premiers silacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel (I et II, $\Sigma = R_0, R_2N$). Nous décrivons ici la synthèse stéréosélective d'autres dérivés des types I et II , avec $\Sigma = nBu$ ou H .



Afin d'élucider la stéréochimie des réactions d'insertion des oxydes de soufre dans la liaison Si-C cyclobutanique, les dérivés alcoylés ou aminés conduisant à des réactions particulières⁽²⁾, nous avons envisagé de préparer des diméthyl-1,2 (et 1,3) alkyl-1 silacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel. L'action du n-butyllithium en solution étherée et hexanique sur les diméthyl-1,2 (et 1,3) t-butoxy-1 silacyclobutanes⁽¹⁾ est stéréosélective :



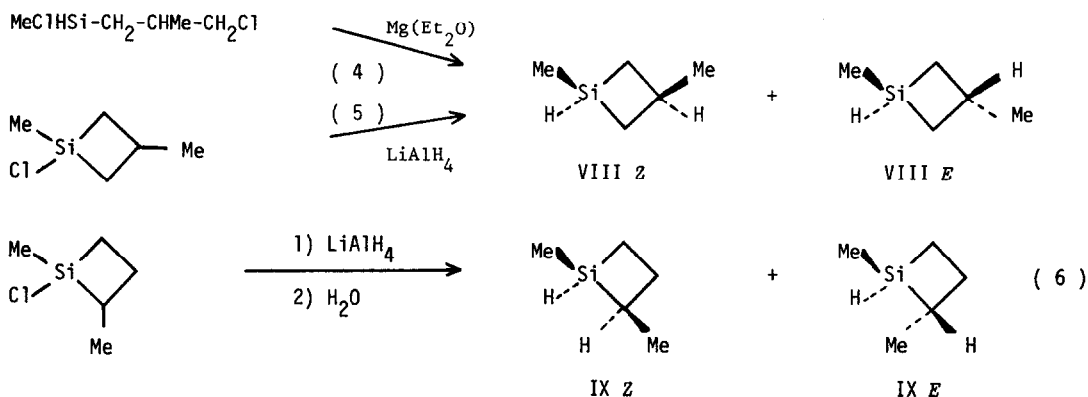
Il en est de même pour la réaction d'alkylation du diméthyl-1,3 diméthylamino-1 silacyclobutane à l'aide du bromure de n-butylmagnésium :



(*) Rapport des isomères Z et E , mesuré par RMN (± 5%) et (ou) par CPV.

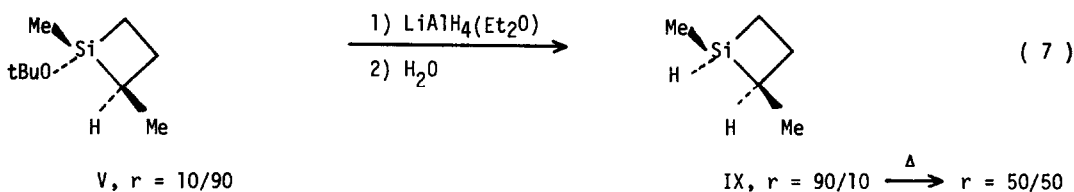
Contrairement aux réactions d'alcoolyse et d'aminolyse⁽¹⁾, la réaction d'alkylation (par $n\text{-BuLi}$ ou $n\text{-BuMgBr}$) du diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane (I, $\Sigma = \text{Cl}$, $r = 50/50$) n'est pas stéréosélective.

Dans le but d'obtenir des silacyclobutanes à liaison Si-H présentant un stéréoisomère préférentiel, nous avons réalisé la cyclisation du (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylchlorosilane à l'aide du magnésium, ainsi que la réduction par LiAlH_4 en solution étherée des diméthyl-1,2 (et 1,3) chloro-1 silacyclobutanes :



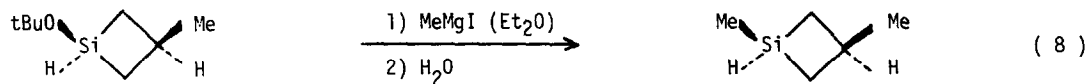
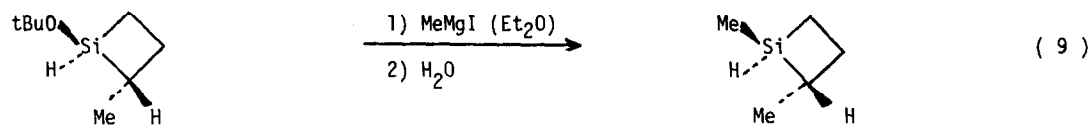
Ces réactions ne sont pas stéréosélectives : l'analyse en CPV indique la présence des deux stéréoisomères *Z* et *E* en quantité équivalente ; colonne 20% SE 30 / Chrom.W 60/80 , 20'x1/4" , température 55°C , temps de rétention , VIII , 20,9 mn et 21,6 mn (débit He 61 cm³/mn) , IX , 27,1 mn et 30,5 mn (débit He 47 cm³/mn).

La réduction par LiAlH_4 du dérivé alcoylé V à stéréoisomère très préférentiel ($r = 10/90$) apparaît stéréosélective à basse température (-70°) en donnant l'isomère de l'hydrure IX le moins retenu sur la colonne chromatographique précédente. Mais cet hydrure s'isomérisé quand on laisse le milieu réactionnel revenir à la température ambiante :

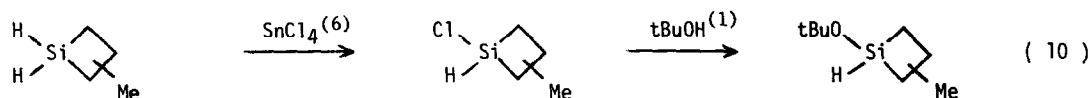


Le comportement de l'hydrure VIII , obtenu par réduction du dérivé alcoylé III ($r = 80/20$) est identique, une stéréomutation de l'atome de silicium conduisant au mélange VIII *Z* + *E* non enrichi.

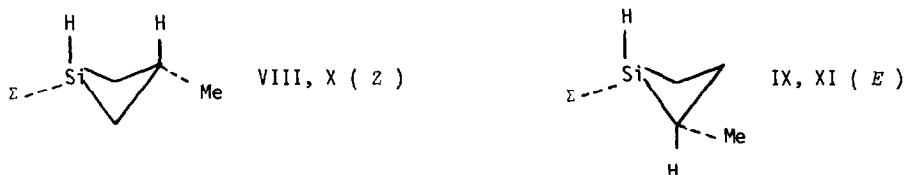
Par contre, l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les alcoxyhydrures X et XI est stéréosélective, et conduit aux hydrures VIII et IX présentant un rapport d'isomères invariable même au cours de leur distillation sous la pression atmosphérique :

X, $r = 65/35$ VIII, $r = 65/35$ XI, $r = 15/85$ IX, $r = 15/85$

La synthèse stéréosélective des alcoxyhydrures X et XI a été réalisée par alcoolyse des méthyl-2 (et méthyl-3) chloro-1 silacyclobutanes obtenus à partir des méthyl-2 (et méthyl-3) dichloro-1,1 silacyclobutanes⁽²⁾ :



INTERPRETATION. L'attribution des configurations *Z* et *E* en série silacyclobutanique n'a pas encore été réalisée sans ambiguïté. Toutefois, les intensités relatives des signaux de résonance protonique SiMe⁽¹⁾ et SiH permettent de préciser la stéréochimie des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium, et d'établir des corrélations de configuration. Par exemple, le signal de RMN du proton SiH le plus intense pour les hydrures VIII, X d'une part, IX et XI d'autre part, est situé à champ fort par rapport à l'autre signal SiH, ce qui ferait intervenir une rétention de la configuration du silicium au cours des réactions 8 et 9. Or, CORRIU et MASSE⁽⁷⁾ ont récemment obtenu sur un alcooxycyclosilane la même stéréosélectivité lors de la réaction avec l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther éthylique. Il semble logique d'attribuer respectivement aux hydrures préférentiels VIII, X et IX, XI les configurations *Z* et *E* :



En ce qui concerne la réaction 7, la réduction par LiAlH₄ des alcoxysilanes ayant lieu avec rétention de la configuration du silicium, aussi bien en série linéaire⁽⁸⁻¹⁰⁾ que cyclique⁽¹¹⁾, l'hydrogénosilacyclobutane IX *Z* ainsi obtenu à partir de l'alcoxysilacyclobutane V *E*

est moins stable que l'hydrure IX E issu de la réaction 9, ce qui est en accord avec les attributions de configuration précédentes.

Enfin, CORRIU et MASSE^(11,12) ayant montré que la réaction d'un alcoxycyclosilane sur le n-butillithium avait lieu avec rétention de la configuration du silicium, les dérivés butylés IV et VI issus des réactions 1 et 2 doivent avoir la même configuration que les alcoxysilanes III et V respectivement. L'allure et les intensités relatives des signaux de résonance protonique SiMe confirment cette attribution (Tableau), et, en tenant compte de nos travaux antérieurs⁽¹⁾ et de la réaction 7, les stéréoisomères préférentiels seraient III Z, IV Z, V E et VI E.

TABLEAU . CARACTERISTIQUES DES SILACYCLOBUTANES PREPARES. (*)

COMPOSE	Eb(°C/mm Hg)	SPECTRES DE R.M.N. (a)				STEREOISOMERES	
		δ SiMe (b)	i (c)	δ SiH	i (c)	Z %	E %
IV	89-91/61	0,21 ; 0,22	4			80	20
VI	93-95/60	0,18 ; 0,20	7,4			10	90
VIII	81-83/760	0,21 ; 0,18		4,86 ; 4,60	1,85	65	35
IX	85-87/748	0,25 ; 0,18		4,83 ; 4,50	5,7	15	85
X	66-68/72			4,87 ; 5,40	1,85	65	35
XI	66-68/76			4,73 ; 5,20	5,7	15	85

(a) Les déplacements chimiques, en unité δ (ppm) par rapport auTMS, ont été mesurés à 100 MHz dans CCl_4 (IV, VI, X, XI) ou dans C_6H_6 (VIII, IX).
 (b) Les signaux SiMe sont des singulets (IV, VI) ou des doublets (VIII, IX).
 (c) Intensité relative des signaux. (*) Composés III, V et VII voir référence (1).

- (1) J.DUBAC, P.MAZEROLLES et B.SERRES, Tetrahedron Letters, 525 (1972).
- (2) J.DUBAC, M.LESBRE, P.MAZEROLLES et M.JOLY, J. Organometal. Chem., 25, 367 (1970).
- (3) L.V.VILKOV, V.S.MASTRYUKOV, Yu.V.BAUROVA, V.M.VDOVIN et P.L.GRINBERG, Dokl. Akad. Nauk SSSR ; 177, 1084 (1967).
- (4) J.LAANE et R.C.LORD, J. Chem. Phys., 48, 1508 (1968).
- (5) W.C.PRINGLE, Jr., J. Chem. Phys., 54, 4979 (1971).
- (6) N.S.NAMETKIN et T.I.CHERNYSHEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 178, 1332 (1968).
- (7) R.CORRIU et J.MASSE, J. Organometal. Chem., 35, 51 (1972).
- (8) L.H.SOMMER, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, Mc Graw Hill, New York (1965).
- (9) L.H.SOMMER, C.L.FRYE et G.A.PARKER, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3276 (1964).
- (10) L.H.SOMMER, K.W.MICHAEL et W.D.KORTE, J. Amer. Chem. Soc., 89, 868 (1967).
- (11) R.CORRIU et J.MASSE, Bull. Soc. Chim., 3491 (1969).
- (12) R.CORRIU et J.MASSE, Tetrahedron Letters, 5197 (1968).