

CHIMIE DES METALLOLES IV B . ACTION D'ORGANOLITHIENS SUR LES  
TETRAMETHYL-1,1,3,4 SILOLE OU GERMOLE

Jacques Dubac\*, Hafida Iloughmane, André Laporterie, Christian Roques

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier  
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France

Summary

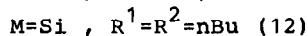
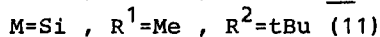
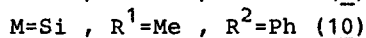
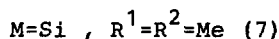
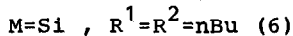
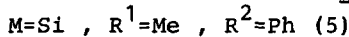
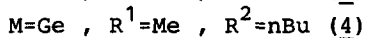
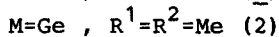
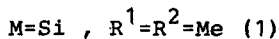
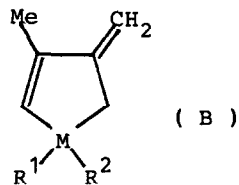
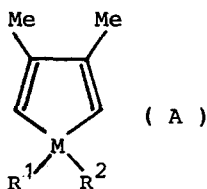
The reaction of RLi ( R=nBu, tBu, PhLi ) with 1,1,3,4-tetramethylsilole or germole in THF gives via a ligand exchange (  $S_N$ -Si or Ge ) the 1-R-1,3,4 trimethylmetalloses or the 1,1-di-R-3,4-dimethylmetalloses (A). Metalation of MMe groups is not observed but a partial (nBuLi, PhLi) or important (tBuLi) isomerization of metalloses into the transoid exocyclic dienes (B) occurs.

Le butyl-1 pentaphénylsilole donne avec le n-butyllithium une réaction d'addition-1,4 sur le système  $\pi^1$ , alors que les benzosiloles conduisent à une réaction de substitution d'un groupement exocyclique (Me, Ph, Me<sub>3</sub>Si) lié au silicium<sup>2</sup>. La récente publication de Maercker et Stötzel<sup>3</sup> sur le comportement des silacyclopentanes vis à vis des organolithiens nous incite à rapporter nos résultats sur l'étude de la réactivité des tétraméthyl-1,1,3,4 silole (TMSI) (1) et - germole (TMGE) (2), seuls méthylmétalloles IV B non phénylés stables connus<sup>4-6</sup>, envers les organolithiens.

A 2 g (0.014 mole) de TMSI dilué dans 15 ml de THF, et maintenu à -70°, on additionne lentement 0.015 mole de n-butyllithium (1.6 M dans l'hexane). Le mélange est laissé à température ambiante pendant 2 h, puis hydrolysé et distillé. On récupère 20% de silole 1, et isole 70% d'un liquide incolore constitué de n-butyl-1-triméthyl-1,3,4 silole (3), en présence de son isomère transoïde 8 (10/1). Le TMGE (2) donne un résultat comparable avec un taux d'isomérisation plus important :  $\frac{4}{9} = 4/1$  (1/1.5 si on hydrolyse 24 h après avoir mélangé les réactifs).

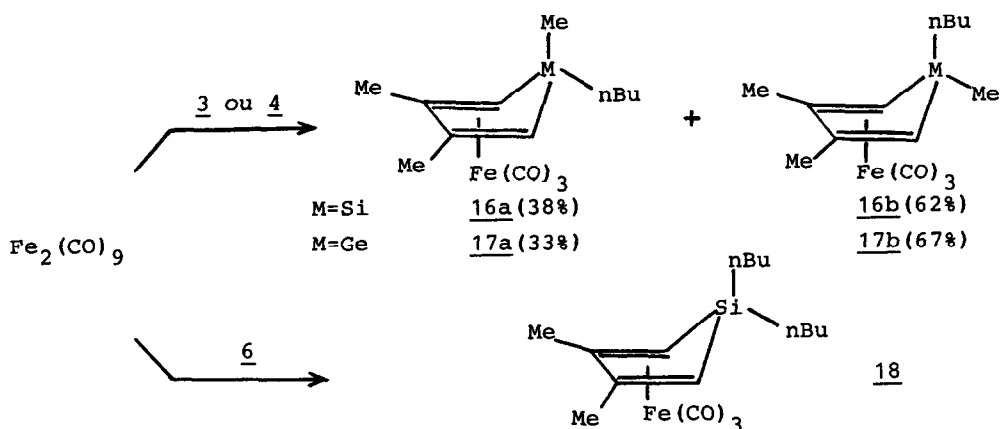
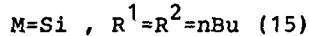
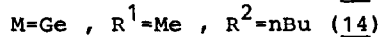
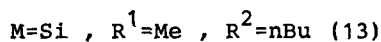
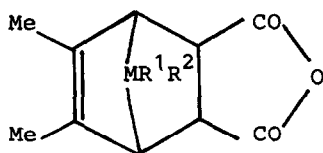
Lorsque la réaction est effectuée avec 2 équivalents de n-BuLi par rapport au TMSI, on obtient 30% de dérivé monosubstitué 3 et 65% de dérivé disubstitué 6, en partie isomérisé ( $\frac{6}{12} = 11/1$ ).

Dans les mêmes conditions expérimentales, la réactivité du TMSI vis à vis du phényllithium (2 M dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O) est faible. A partir de quantités équimoléculaires de réactifs, on recueille 70% de 1 non transformé, et seulement 9% de phényl-1 triméthyl-1,3,4 silole (5), souillé de son isomère transoïde 10 (3/1)<sup>7</sup>.



D'autre part, la réaction du t-butyllithium (2équiv.; 1.4 M dans C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) avec le TMSI (hydrolyse à 20°, 40 mn après le mélange des réactifs à -70° dans le THF) conduit à la formation prépondérante des diènes transoides 7<sup>8</sup> (issu de l'isomérisation de 1) et 11, par rapport aux siloles isomères présents à moins de 10%.

Les nouveaux métalloles 2 - 6, stables à l'état monomère comme le TMSI<sup>4,5</sup> et le TMGE<sup>5,6</sup>, ont été caractérisés par spectrométrie (Tableau), par leur adduit (13-15) à l'anhydride maléique ainsi que par leur complexe- $\pi$  fer-tricarbonyle (16-18)<sup>9</sup>.



**TABEAU . Caractéristiques physiques et spectrométriques des nouveaux composés organométalliques<sup>(a)</sup>**

3<sup>(b)</sup> ; Eb. 96°-98°C/13 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.08 ppm (s, SiMe), 1.95 (s, CMe), 5.50 (s, C=CH), 0.8-1.6 (m, Bu), 4.90 et 5.70 (C=CH<sub>2</sub> et C=CH dans 8); MS : M<sup>+</sup> 180(6), (M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup> 124(100%)

4<sup>(b)</sup> ; Eb. 46°-48°C/0.05 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.25 (s, GeMe), 1.80 (s, CMe), 5.80 (s, C=CH), 5.07 et 6.10 (C=CH<sub>2</sub> et C=CH dans 9), 0.8-1.6 (m, Bu)

5<sup>(b)</sup> ; Eb. 88°-90°C/0.1 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.45 (s, SiMe), 2.0 (s, CMe), 5.80 (s, C=CH), 5.1 et 6.0 (C=CH<sub>2</sub> et C=CH dans 10), 7.4 (Ph)

6<sup>(b)</sup> ; Eb. 122°-125°C/13 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 1.96 (s, CMe), 5.50 (s, C=CH), 0.8-1.6 (m, Bu), 4.90 et 5.70 (C=CH<sub>2</sub> et C=CH dans 12); MS: M<sup>+</sup> 222(2), (M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup> 166(39), (M-2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup> 110(100%)

9<sup>(c)</sup> ; Eb. 50°C/0.07 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.27 (s, GeMe), 1.77 (s, GeCH<sub>2</sub>C=C), 1.98 (s, CMe), 5.07 (m, C=CH<sub>2</sub>), 6.10 (m, C=CH)

11 ; Eb. 74°-76°C/15 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.12 (s, Me), 0.93 (s, tBu), 1.67 (m, SiCH<sub>2</sub>), 2.0 (s, CMe), 5.07 (m, C=CH<sub>2</sub>), 5.90 (m, C=CH)

13 ; liquide visqueux; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.16 et 0.10 (s, 2.7/1, SiMe syn/anti) 1.75 (s, CMe), 2.15 (m, CH-Si), 3.60 (m, CH-CO), 0.8-1.6 (m, Bu)

14 ; liquide visqueux; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.37 et 0.25 (s, 2.3/1, GeMe syn/anti) 1.73 (s, CMe), 2.47 (m, CH-Ge), 3.67 (m, CH-CO), 0.8-1.6 (m, Bu)

15 ; liquide visqueux; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 1.70 (s, CMe), 2.20 (m, CH-Si), 3.53 (m, CH-CO), 0.8-1.6 (m, Bu)

16<sup>(d)</sup> ; liquide jaune; RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -0.23 (s, exo-SiMe, 16a), 0.45 (s, endo-SiMe, 16b), 0.17 (m, exo-SiCH<sub>2</sub>(Bu) dans 16b), 1.93 (s, CMe), 1.42 et 1.53 (s, C=CH, 16b et 16a), 0.8-1.6 (m, Bu); MS: M<sup>+</sup> 320(3), (M-CO)<sup>+</sup> 292(14), (M-2 CO)<sup>+</sup> 264(13), (M-3 CO)<sup>+</sup> 236(30), 234(32), 222(32), 194(97), 180(53) LFe<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 178(100%)

17<sup>(d)</sup> ; liquide jaune; RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -0.07 (s, exo-GeMe, 17a), 0.60 (s, endo-GeMe, 17b), 0.35 (m, exo-GeCH<sub>2</sub>(Bu) dans 17b), 1.67 et 1.77 (s, C=CH, 17b et 17a), 0.8-1.6 (m, Bu); MS: M<sup>+</sup> (<sup>74</sup>Ge) 366(9), (M-CO)<sup>+</sup> 338(30), (M-2 CO)<sup>+</sup> 310(30), (M-3 CO)<sup>+</sup> 282(50), 280(100%), 224(38), 210(80).

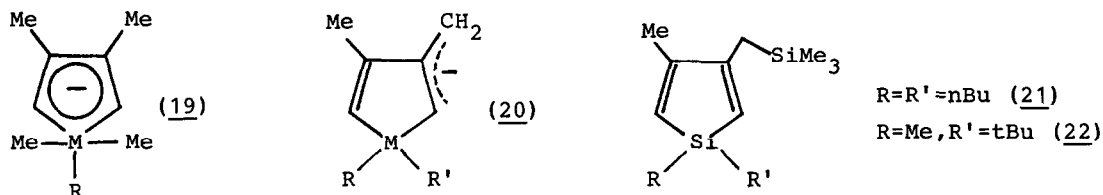
18<sup>(d)</sup> ; liquide jaune; RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.20 (m, exo-SiCH<sub>2</sub>(Bu)), 1.93 (s, CMe), 0.8-1.6 (m, Bu et C=CH); MS: M<sup>+</sup> 362(9), (M-CO)<sup>+</sup> 334(26), (M-2 CO)<sup>+</sup> 306(12) (M-3 CO)<sup>+</sup> 278(82), 276(80), 222(49), 220(51), 167(53), 166(76), 164(43), 111(59), 110(100%), 109(71)

21 ; Eb. 105°-107°C/0.07 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.0 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.81 (s, SiCH<sub>2</sub>-C=C) 1.93 (s, CMe), 5.27 et 5.53 (m, C=CH), 0.8-1.6 (m, Bu); MS : M<sup>+</sup> 294(5), 181(100%), 73(22)

22 ; Eb. 110°-112°C/13 mm Hg; RMN (CCl<sub>4</sub>): δ 0.0 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.06 (s, SiMe), 0.93 (s, tBu), 1.97 (s, CMe), 5.30 et 5.60 (m, C=CH)

(a) Les analyses élémentaires sont en très bon accord avec les formules proposées; (b) RMN à 60 MHz ; spectres de masse par couplage CPG/MS ; (c) Isolé pur après traitement du mélange 4+9 à l'anhydride maléique; (d) RMN sur produit purifié sur gel de silice<sup>9</sup>.

La rupture d'une liaison Si-C par un organolithien est une réaction assez rare<sup>2,3</sup>. Le produit de métallation d'un groupe SiMe du TMSI ( $\text{SiCH}_2\text{Li}^{3,12,13}$ ) n'ayant pas été identifié (traitement par  $\text{Me}_3\text{SiCl}^3$ ), la réaction de substitution du (des) groupe(s) SiMe semble univoque, probablement par l'intermédiaire d'un complexe pentacoordonné anionique<sup>2,3</sup> (19), dans lequel la charge négative serait stabilisée par résonance ( $\underline{1}$  ou  $\underline{2}$  +  $\text{RLi} \rightarrow \underline{19}(\text{Li}^+) \rightarrow \text{A} + \text{MeLi}$ ).



L'isomérisation partielle ( $\text{nBuLi}$ ,  $\text{PhLi}$ ) ou quasi totale ( $\text{tBuLi}$ ) des métalloles en diènes transoides s'explique par la formation de carbanions allyliques (20) analogues à ceux caractérisés à partir des diméthyl-3,4 phospholes<sup>14</sup>. L'eau protone 20 préférentiellement sur le carbone en  $\alpha$  de M ( $\underline{20} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}$ ), alors que le traitement par  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  avant hydrolyse, qui entraîne une diminution importante de la proportion de B ( $\underline{3/8}$  et  $\underline{6/12}$ )  $\rightarrow$  19/1), conduit à une silylation exocyclique (21,22).

Nous tentons de mettre à profit ces différentes réactions du TMSI et du TMGE afin d'obtenir des métalloles IV B M-fonctionnels ou C-fonctionnels.

#### References et notes

- (1) P. Jutzi et A. Karl, *J.Organometal.Chem.*, 1981, 214, 289
- (2) M. Ishikawa, K. Nishimura, H. Sugisawa et M. Kumada, *J.Organometal.Chem.*, 1981, 218, C21; id., 1983, 250, 109; M. Ishikawa et T. Tabohashi, *ibid.*, 1984, 271, C4
- (3) A. Maercker et R. Stötzel, *J.Organometal.chem.*, 1984, 273, C57
- (4) A. Laporterie, H. Iloughmane et J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3521
- (5) H. Iloughmane, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université P.Sabatier, Toulouse, 1983, n°2843
- (6) G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, *Organometallics*, sous presse
- (7) Le silole 5 est identifié à partir d'un échantillon préparé par une autre voie : photo-oxygénation/réduction du phényl-1 triméthyl-1,3,4 silacyclopentène-3, traitement des alcools obtenus par  $\text{PhNCO}$  et thermolyse, selon nos travaux antérieurs<sup>4,5</sup>.
- (8) A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane et J. Dubac, *Nouveau J.Chimie*, 1983, 7, 225; 1984, 8, 437
- (9) Les complexes 16-18 sont préparés comme ceux d'autres méthylmétalloles<sup>4-6,10</sup>; solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$ , chauffage à 60°C pendant 10 h. Voir aussi<sup>11</sup>.
- (10) A. Laporterie, H. Iloughmane et J. Dubac, *J.Organometal.Chem.*, 1983, 244, C12
- (11) G.T. Burns, E. Colomer et R.J.P. Corriu, *Organometallics*, 1983, 2, 1901
- (12) A. Maercker, M. Eckers et M. Passlack, *J.Organometal.Chem.*, 1980, 186, 193
- (13) D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 9, 373
- (14) F. Mathey, *Tetrahedron*, 1976, 32, 2395

(Received in France 20 December 1984)