

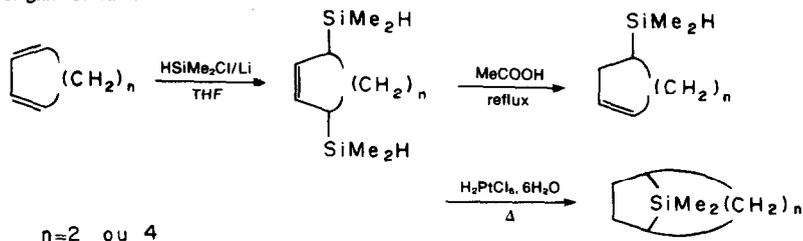
## SYNTHESES ORIGINALES DE NOUVEAUX DERIVES SILA-BICYCLIQUES

MICHEL LAGUERRE, JACQUES DUNOGUES et RAYMOND CALAS\*

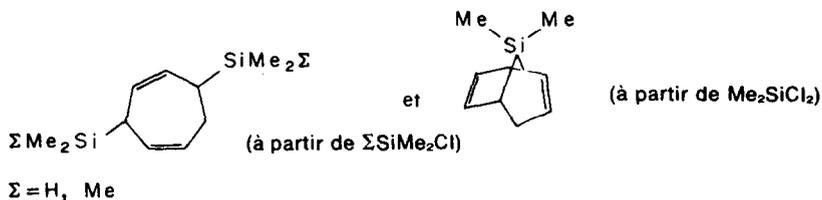
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain  
 associé au CNRS (No. 35), Université de Bordeaux I-351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex, France

(Received in France 21 October 1977; Received in the UK for publication 5 January 1978)

**Résumé**—Deux composés sila-bicycliques dérivant du cyclohexadiène et du cyclo octadiène-1,3 ont été obtenus selon le processus original suivant:

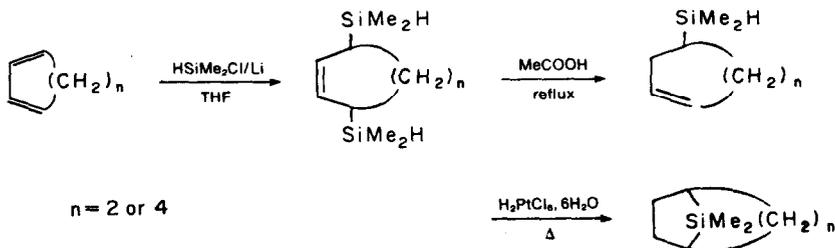


Par ailleurs, la silylation du cycloheptatriène a permis de synthétiser:

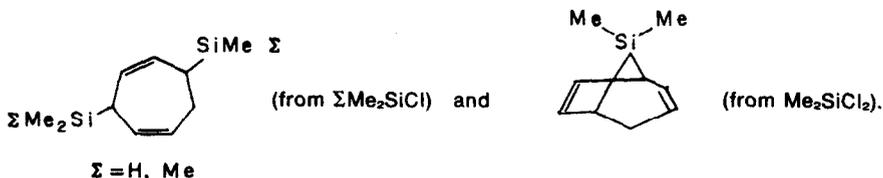


ce dernier étant un analogue silicié du tropadiène. Tous les dérivés synthétisés au cours de ce travail sont nouveaux.

**Abstract**—Two sila-bicyclic derivatives were synthesized from 1,3-cyclohexa and octadienes according to the following original route:



Otherwise the silylation of cycloheptatriene led to:



This last corresponds to a sila analog of tropadiene. All the synthesized products are new compounds.

### INTRODUCTION

Bien que la disilylation en -1,4 de di- ou polyènes conjugués par des agents de silylation du type chlorosilane/métal/solvant basique soit aujourd'hui bien

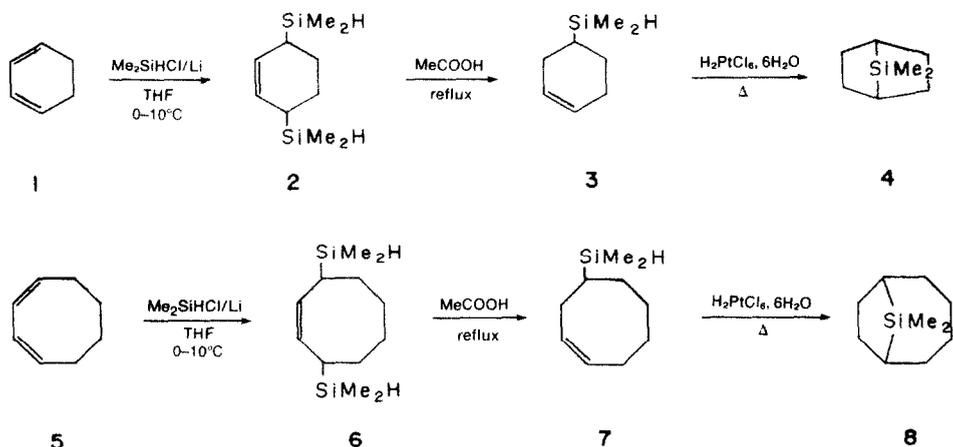
connue,<sup>1</sup> le diméthylchlorosilane n'avait jamais été utilisé pour ce type de réaction: en effet, ce composé avait bien été mis à réagir avec des diènes conjugués, mais uniquement pour en effectuer l'hydrosilylation. A la suite

de quelques travaux de silylation avec  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ <sup>2,3</sup> (ayant permis par exemple de synthétiser  $\text{PhCH}(\text{SiMe}_2\text{H})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$  à partir du styrène), il nous a paru intéressant d'étendre la réaction à des cyclo-diènes, ce qui nous a finalement conduits à une voie originale d'accès à des dérivés sila-bicycliques. D'autre part, la disilylation en -1,4 de diènes ou de triènes par les mêmes voies, mais en utilisant  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  comme chlorosilane, conduit au noyau sila-3 cyclopenténique:<sup>4</sup> nous avons appliqué cette réaction au cycloheptatriène-1,3,5 ent obtenu un produit nouveau, homologue silicié du tropadiène.

Nous décrirons successivement les résultats obtenus avec le cyclohexadiène-1,3 et le cyclo-octadiène-1,3, puis, enfin le cycloheptatriène.

### RESULTATS

*Cyclohexa- et octadiènes-1,3.* Les dérivés sila-bicycliques du cyclohexadiène-1,3 et du cyclooctadiène-1,3 ont été obtenus selon le processus suivant:



Ces résultats appellent les commentaires suivants:

(a) la disilylation a conduit dans les deux cas à plusieurs isomères<sup>a</sup> séparés en CPV (voir partie expérimentale) dans les proportions suivantes:

—pour **2**: **2a** (30%); **2(b+c)** 50%; **2d** 20% avec un rendement global de 75%.

—pour **6**: **6a** 25%; **6(b+c)** 75% avec un rendement global de 70%.

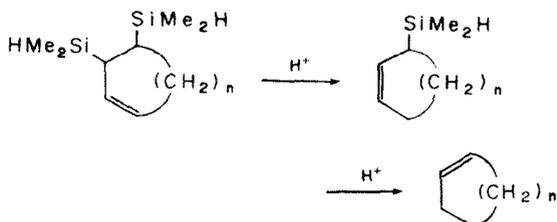
Bien que l'attribution n'ait pas été effectuée, on peut penser qu'il s'agit très vraisemblablement des isomères cis et trans des produits de disilylation en 1,4 et 1,2 (4 isomères possibles). Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus en utilisant  $\text{Me}_2\text{SiCl}$  comme chlorosilane,<sup>5</sup> il semble que l'encombrement plus faible du groupe  $\text{SiMe}_2\text{H}$  par rapport au groupe  $\text{SiMe}_3$  favorise la disilylation en 1,2 qui avait déjà été mise en évidence en quantité non négligeable au cours de différentes études.<sup>3b,4,5a,b,6,7</sup>

D'un autre côté, dans le cas de **5**, nous avons recherché et mis en évidence la formation de polysilanes et notamment  $\text{HSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{H}$  (10%) résultant de l'action bien connue du lithium sur  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ .<sup>8-10</sup>

(b) la désilylation a été effectuée selon une méthode mise au point au Laboratoire.<sup>5b</sup>

Le rendement de la monodésilylation se situe entre 50 et 60% par rapport au mélange initial des composés

disiliciés. En effet, les isomères disiliciés en 1,2 subissent une désilylation complète au reflux de l'acide acétique:



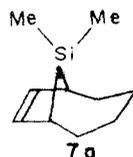
D'autre part, les isomères disiliciés en 1,4 (**2** et **6**) sont beaucoup plus difficiles à monodésilyler que leurs homologues en  $\text{SiMe}_3$ <sup>3b</sup> (au lieu de  $\text{SiMe}_2\text{H}$ ). En effet la monodésilylation, pour être totale, doit être poursuivie très longtemps ou effectuée en milieu très acide, ce qui entraîne la formation d'hydrocarbures légers et abaisse le rendement (cf. Partie Expérimentale).

(c) l'hydrosilylation intramolécule est effectuée par

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  lors d'un reflux de 24 h (solution de **3** et **7** à 5% dans l'hexane). Dans ces conditions **3** et **7** disparaissent entièrement, mais **4** et **8** ne sont recueillis (par passage sur colonne de silice et élution au pentane) qu'avec des rendements de 50 et 35% respectivement. Il semble qu'il se forme des polymères siloxaniques en quantité importante (bande Si-O-Si vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  en IR).

**4** et **8** ont été identifiés sans ambiguïté par IR, RMN et, pour **4**, par comparaison avec les spectres de  $\langle \text{SiH}_2 \rangle$  déjà connu et préparé par une autre voie.<sup>11</sup>

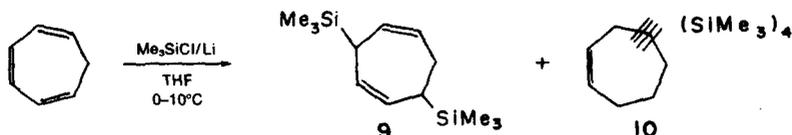
Signalons que, à la suite d'un changement dans l'ordre des réactifs (cf. Partie Expérimentale), nous avons pu isoler, avec un très faible rendement (=8%), au milieu de polymères, un produit qui selon toute vraisemblance est **7a**



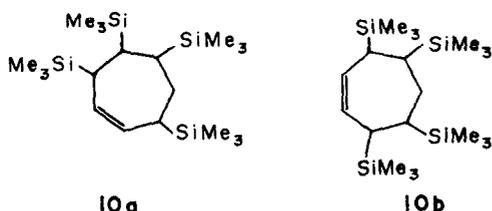
Ce produit, seul dérivé bicyclique de ce type existant à notre connaissance, a été identifié par IR et surtout RMN (cf. Partie Expérimentale).

*Cycloheptatriène.* Nous avons envisagé successivement l'action de  $\text{Me}_2\text{SiCl}$  afin d'examiner le mode de silylation (-1,2, -1,4 ou -1,6), puis l'action de  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  et  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ :

<sup>a</sup> Il est possible, lorsque nous séparons 3 isomères en CPV, qu'il y en ait 4 en réalité, le 4<sup>e</sup> n'étant alors pas discernable.

(a)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 

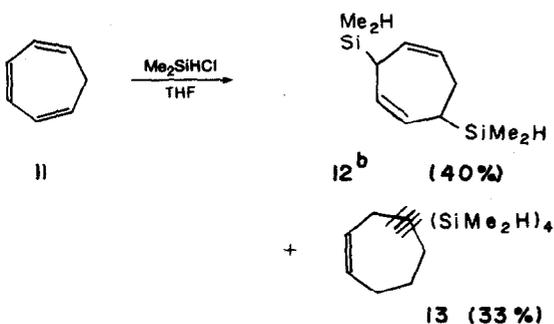
En fait, la fraction de dérivés disiliciés est constituée de 3 isomères dans la proportion 8/82/10 (rendement global 76%), les deux derniers résultant d'une disilylation en -1,4 alors que le premier, nettement moins retenu que les deux autres en CPV (*cf.* Partie Expérimentale), serait un isomère de position (vraisemblablement le dérivé issu d'une disilylation en -1,2). Le dérivé tétrasilicié est, d'après la CPV, constitué de 3 isomères dans la proportion 10/65/25 (rdt: 14%). La disilylation en-1,2 suivie d'une disilylation en-3,6 interprète la formation de dérivés tétrasiliciés du type **10a** mais on ne peut exclure la possibilité de disilylation en-1,6 puis en-2,5 qui donnerait **10b**:



Cette dernière hypothèse semble toutefois peu probable, puisque l'allo-ocimène<sup>3b</sup> et surtout l'hexatriène,<sup>12</sup> en présence de magnésium, ne réagissent pas en -1,6 de façon appréciable.

(b)  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ 

Ce chlorosilane donne, en plus de la disilylation attendue, une tétrasilylation en proportion importante, comme précédemment:



La fraction tétrasiliciée est complexe et comporte au moins 3 isomères.

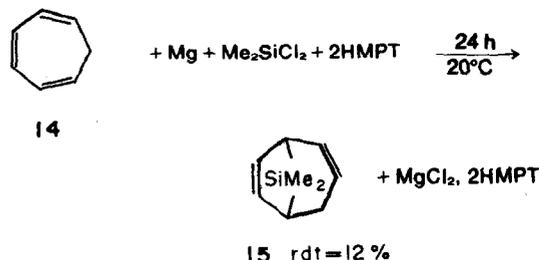
(c)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 

Nous avons effectué de nombreux essais avec ce dichlorosilane, mais un seul mode opératoire nous a permis d'isoler le produit cherché **15**.

<sup>b</sup> Comme dans le cas précédent, la fraction de dérivés disiliciés est constituée de trois isomères dans la proportion **12a/12(b+c)** = 10/90, les deux derniers étant à peine discernables. Le premier est bien distinct et correspond vraisemblablement à l'isomère disilicié en 1,2.

<sup>c</sup> Solvant  $\text{CDCl}_3$ , réf. int.  $\text{HCCl}_3$  à 7.27 ppm, les déplacements chimiques ( $\delta$ ) indiquant le centre du massif correspondant à chaque proton.

Nous avons opéré dans le THF avec du magnésium et la quantité stoechiométrique d'HMPT nécessaire pour former le complexe  $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{HMPT}$ :



Le rendement est faible, ce qui n'est pas surprenant si l'on se réfère à des travaux comparables de Barton et Juvet lors de la synthèse de **16** à partir du cyclooctatétraène.<sup>13</sup> **15** a d'abord été identifié par comparaison de son spectre IR à celui de **17** déjà connu.<sup>14</sup>



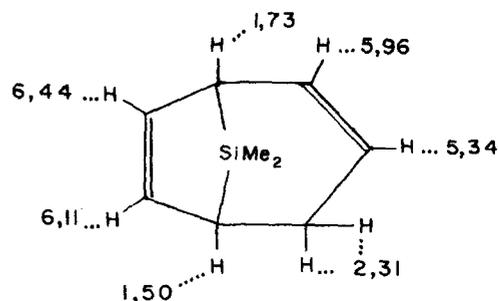
	$\nu \text{ C-H en cm}^{-1}$		$\nu \text{ C=C en cm}^{-1}$	
<b>15</b>	3030	3020	1635	1595
<b>17</b>	3040	3020	1625	1587

L'identification, difficile par RMN avec un appareil fonctionnant à 60 MHz, a pu être effectuée sans ambiguïté avec un appareil fonctionnant à 270 MHz.<sup>c</sup> La partie éthylénique devient alors analysable au premier ordre pour certains protons.

Une double irradiation pratiquée sur le proton à 1.50 ppm amène la formation d'un doublet à 6.11 ppm.

Une double irradiation pratiquée sur le proton à 1.73 ppm amène la formation d'un doublet à 6.44 ppm et d'un doublet élargi à 5.96 ppm.

Le spectre et les observations ci-dessus permettent l'attribution suivante:



L'analyse des couplages confirme cette structure:

$$J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 9 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 10.5 \text{ Hz}$$

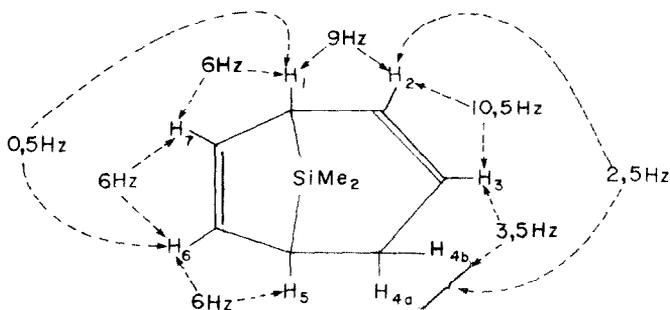
$$J_{\text{H}_2\text{H}_{4a,b}} = 2.5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H}_6\text{H}_7} = J_{\text{H}_6\text{H}_5} = J_{\text{H}_7\text{H}_1} = 6 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H}_6\text{H}_1} \approx 0.5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H}_3\text{H}_{4a,b}} \approx 3.5 \text{ Hz}$$

Soit le schéma ci-dessous:



### CONCLUSION

L'intérêt de cette étude réside essentiellement dans les points suivants:

(a) Le processus (i) disilylation par  $\text{Me}_2\text{SiHCl/Li/THF}$  de cyclodiènes conjugués; (ii) monodésilylation; (iii) hydrosilylation intramoléculaire constitue une méthode originale d'accès aux dérivés sila-bicycliques.

(b) La silylation du cycloheptatriène par  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  conduit à un dérivé identifié sans ambiguïté à un homologue silicié du tropadiène.

(c) Tous les produits synthétisés au cours de ce travail sont nouveaux.

### PARTIE EXPERIMENTALE

**Réactions de silylation.** Toutes les réactions de silylation ont été effectuées en maintenant la température à  $5^\circ\text{C}$ . La silylation avec  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  a été réalisée selon un processus décrit antérieurement.<sup>4,15</sup> La silylation au moyen du système  $\text{HMe}_2\text{SiCl/Li/THF}$  a également été détaillée.<sup>15</sup> Dans le cas du cycloheptatriène et  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  nous avons utilisé le mode opératoire suivant: 9,2 g de cycloheptatriène sont mélangés avec 20 g de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , 3 g de Mg et 45 g d'HMPT dans 110 ml de THF et l'ensemble agité pendant 24 h à température ambiante. Après élimination sous vide de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  n'ayant pas réagi, on

hydrolyse par 200 ml d'eau chlorhydrique à 1%. Après extraction au pentane, la phase organique est lavée jusqu'à neutralité, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après élimination des produits légers, on récupère 14,3 g d'une huile jaune donnant, par distillation, 1,2 g de 15.

Pour obtenir 7, le cyclo-octadiène (0,1 M) est placé dans le ballon de Grignard avec 2 g de Li et 150 ml de THF et l'on ajoute, goutte à goutte,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . La réaction est très exothermique; la température (malgré le bain de glace), atteint  $25^\circ$  dans le milieu qui devient bleu puis rouge.

La réaction terminée, le produit brut très visqueux (présence de polymères), est élué sur 30 g de silice par 200 ml de pentane et donne, en tête, environ 1,2 g de 7.

**Réaction de monodésilylation.** La désilylation est effectuée par l'acide acétique (10 fois la quantité stoechiométrique) additionné de quelques gouttes de HCl. Le mélange ainsi obtenu est dissous dans son volume de benzène et chauffé pendant 48 h à fort reflux, puis le produit est récupéré par distillation après neutralisation, extraction à l'éther, plusieurs lavages à l'eau additionnée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Hydrosilylation intramoléculaire.** 1 g de 3 (ou 7) en solution dans 20 ml d'hexane est chauffé 24 h au reflux, en présence de 10 mg de  $\text{PtCl}_4$  dissous dans une goutte de *i*PrOH. Après élimination du solvant, le résidu est filtré sur silice avec du pentane comme éluant. Le produit brut est ensuite rectifié sous le vide de la trompe à eau.

Table I. Caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus

Composé	Temps de réaction	Eb. = $^\circ\text{C}/\text{torr}$ F $^\circ\text{C}$ (solvant)	Bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN	
2	15 h		C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3000/1640 2115 1255/885	1d (12 H) vers 0.20 2 SiMe <sub>2</sub> 1m (6 H) vers 1.80 3-CH <sub>2</sub> - 1m (2 H) à 3.91 2 Si-H 1m (2 H) à 5.66 -CH=CH- 1d (6 H) à 0.22 J = 4 Hz
3	—	68/30	C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3015 2120 1255/885	1 SiMe <sub>2</sub> 1m (7 H) de 1.62 à 2.48 7-CH- du cycle 1m (1 H) à 3.88 1 Si-H 1m (2 H) à 5.75 -CH=CH- 1s (6 H) à 0.28 (1 SiMe <sub>2</sub> ) 1m (2 H) à 1.57 2 (CH-Si) 1m (8 H) vers 1.70 4(-CH <sub>2</sub> -)
6	15 h	131/30	C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3025/1625 2115 1250/890	1d (12 H) à 0.15, 2 SiMe <sub>2</sub> J = 3,5 Hz 1m (10 H) à 1.82 -CH- et -CH <sub>2</sub> du cycle 1m (2 H) à 3.86 2 Si-H 1m (2 H) de 5.24 à 5.84 -CH=CH- 2d (6 H) à 0.18 SiMe <sub>2</sub> J = 3,5 Hz 1m (7 H) à 1.67 -CH- cycle 1m (1 H) à 3.87 1 Si-H 1m (2 H) à 5.63 -CH=CH- 1d élargi (2 H) à 5.98 (-CH=CH-) 1m (10 H) à 1.71 (-CH <sub>2</sub> - et -CH- du cyclo) 2s (3 H et 3 H) à 0.43 et 0.10 (2 Si-Me)
7	—	105/30	C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3005 2115 1250/885	
7a					

Table 1. (Contd)

Composé	Temps de réaction	Eb. = °C/torr F°C(Solvant)	bandes d'absorption IR (cm <sup>-1</sup> )		RMN
8	—	110/30 76 (MeOH)			1s (6 H) à 0.20 1 SiMe <sub>2</sub> 1m (2 H) à 0.97 2 (-CH-Si) 1m (4 H) à 1.13 -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 1m (8 H) à 2.00 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - 1s (9 H) à 0.13 1 SiMe <sub>3</sub>
9	8-10 h	91/0.4 83/0.15	C=C	3005/3015 1650	1s (9 H) à 0.19 1 SiMe <sub>3</sub> 1m (4 H) de 1.62 à 2.74 4 -CH- du cycle 1m (4 H) de 5.11 à 5.93 2 -CH=CH-
10	8-10 h	130/0.2	C=C	3005/1655	1m (36 H) vers -0.09 4 SiMe <sub>3</sub> 1m (6 H) de 0.82 à 1.97 6 -CH- du cycle 1m (2 H) à 5.27 1 -CH=CH-
12	24 h	132/30	C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3000/1645 2120 1250/885	1t (12 H) à 0.23 J = 4 Hz 2 SiMe <sub>2</sub> 3m (4 H) à 2.08, 2.38 et 2.73 -CH- du cycle 1m (2 H) à 3.98 2 Si-H 1m (4 H) à 5.70 2 -CH=CH-
13	24 h	non distillé	C=C Si-H SiMe <sub>2</sub>	3000/1640 2122 2150/885	Non isolé pur
15	24 h	55/5			voir partie résultats

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. Calas et J. Dunoguès, *Novel Applications of Chlorosilane/Mg (or Li)/Donor Solvent Systems in Synthesis*. *J. Organometal. Chem. Library* **2**, 277 (1976); et Réf. citées.  
<sup>2</sup>O. M. Nefedov, M. N. Mánakov et A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **154**, 395 (1964); D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer et A. E. Bey, *J. Org. Chem.* **30**, 4096 (1965).  
<sup>3a</sup>J. Dunoguès, Thèse d'Etat, p. 13. Bordeaux (1973); <sup>b</sup>M. Laguerre, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.* **149**, 49 (1978).  
<sup>4</sup>D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer et L. E. Nelson, *J. Org. Chem.* **33**, 1975 (1968).  
<sup>5a</sup>J. Dunoguès, R. Calas, J. Dédier et F. Piscioti, *J. Organometal. Chem.* **25**, 51 (1970); <sup>b</sup>J. Dunoguès, B. Arreguy, C. Biran, R. Calas et F. Piscioti, *J. Organometal. Chem.* **63**, 11 (1973); <sup>c</sup>G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.* **4**, 33 (1974); <sup>d</sup>Voir réf. 355, 387-392 citées dans la Réf. 1.

- <sup>6</sup>Nous avons observé, bien que cela n'ait pas été rapporté, que la silylation des cyclohexa- ou octadiènes-1,3 par Me<sub>3</sub>SiCl/Mg/HMPT donnait aussi du dérivé disilicié en -1,2.  
<sup>7</sup>R. Calas, J. Dunoguès, J.-P. Pillot et N. Ardoin, *J. Organometal. Chem.* **73**, 211 (1974).  
<sup>8</sup>M. Kumada, M. Ishikawa et S. Maeda, *J. Organometal. Chem.* **2**, 478 (1974).  
<sup>9</sup>H. Gilman et D. J. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2389 (1965).  
<sup>10</sup>P. Gerval, E. Frainnet, G. Lain et F. Moulines, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 548 (1974).  
<sup>11</sup>R. T. Roche, Ph.D. Thesis, Purdue University, West Lafayette, Indiana, U.S.A. (1974).  
<sup>12</sup>L. Birkofer et D. Prüstel, *J. Organometal. Chem.* **60**, C1 (1973).  
<sup>13</sup>T. J. Barton et M. Juvet, *Tetrahedron Letters* 2561 (1975).  
<sup>14</sup>W. R. Moose, W. R. Moser et J. E. Laprade, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1969).