

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 311–323
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ISOMERISATIONS THERMIQUES ORIGINALES DE COMPOSES β -CHLORES DU SILICIUM INDUITES PAR UN GROUPE β' -ETHYLENIQUE

GEORGES MANUEL, GUY BERTRAND, PIERRE MAZEROLLES et JACQUES
ANCELLE

*Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062 Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 24 novembre 1980)

Summary

The thermolysis of linear and cyclic β -chloro- β' -ethylenesilicon compounds gives rise to two competitive reactions. Besides the classical β -elimination reaction, a new rearrangement reaction was observed, which depends on the Si-bonded R groups; it has not been noticed for the corresponding germanium compounds. To explain the results, we propose a mechanism involving a transient pentavalent silicon anion.

Résumé

La thermolyse de composés β -chlorés β' -éthyléniques, linéaires et cycliques du silicium, donne lieu à deux réactions compétitives. A côté du processus classique de β -élimination, nous avons observé une réaction originale d'isomérisation. Ce réarrangement est sous la dépendance des substituants R liés à l'atome de silicium; il n'a pu être mis en évidence dans le cas des composés isologues germaniés. Pour rendre compte des résultats, nous proposons un mécanisme supposant l'existence transitoire d'un anion pentavalent du silicium.

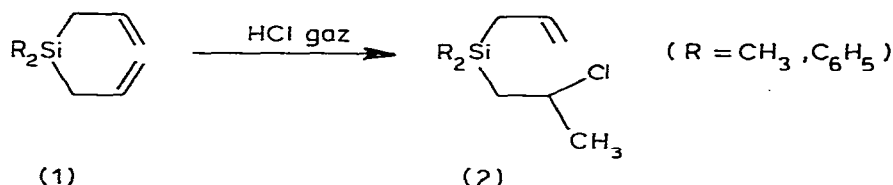
L'étude du comportement sous effet thermique de composés organométalliques du Groupe IVB constitue l'un des axes de recherche du Laboratoire. La technique de thermolyse nous a permis d'effectuer des réactions d'élimination à partir de composés silacycliques β -fonctionnels [1], des réactions d'isomérisation avec extension de cycle à partir de dérivés siliciés α -fonctionnels [2,3] et des réactions d'élimination, suivies de réarrangement, dans le cas de composés bicycliques siliciés *gem*-dichlorés [4,5]. Plus récemment, cette technique nous a permis d'étudier des réactions de fragmentation de produits cycliques du silicium.

Les fragments instables à silicium π -lié, le sila-2 allène et les sila-2 butadiènes-1,3, ont pu être caractérisés par voie chimique [6–8]. De même, la thermolyse d'aryloxyvinylsilanes et -germanes a permis, notamment, la mise en évidence d'intermédiaires renfermant un atome de silicium ou de germanium π -lié [9].

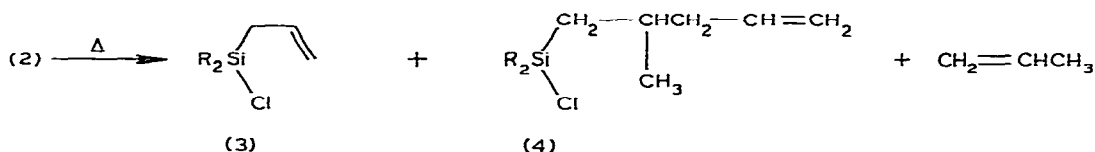
Dans ce travail, nous décrivons les résultats obtenus lors de la thermolyse de composés β, β' -fonctionnels du silicium. En effet, les dérivés siliciés renfermant un atome de chlore en β et une fonction éthylénique en β' de l'hétéroatome donnent lieu à deux réactions compétitives, l'une classique de β -élimination, l'autre originale de réarrangement. Après avoir exposé la synthèse des précurseurs difonctionnels et les résultats de la thermolyse, nous décrivons l'étude spectrale nécessaire à la détermination des structures des nouveaux composés ainsi obtenus. L'étude mécanistique fera l'objet de la dernière partie.

I. Synthèse et thermolyse du composé 2

Nous avons préparé le composé allylique β -chloré (2) recherché par action du gaz chlorhydrique sur les dérivés diallyliques diméthylés ou diphénylés (1):



Le composé 2, soumis à un effet thermique convenable (voir les conditions expérimentales), conduit aux produits siliciés 3 et 4 et à un dégagement de propène:



Il ressort du Tableau 1 que les pourcentages de 3 et de 4 dépendent notablement de la nature du substituant R lié au silicium:

TABLEAU 1

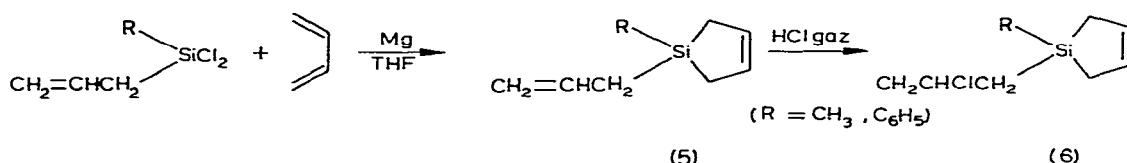
R	3 (%)	4 (%)
CH ₃	95	5
C ₆ H ₅	30	70

Ces premiers résultats, obtenus en série linéaire, ont été extrapolés aux modèles siliciés cycliques.

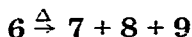
II. A. Synthèse et thermolyse du dérivé 6

L'hydrochloration du méthyl-1 (ou phényl-1) allyl-1 silacyclopentène-3 a lieu sélectivement sur l'insaturation β -éthylénique extracyclique. Nous obtenons ainsi le dérivé β -chloré, β' -éthylénique (6) recherché à partir du silacyclopentène

(5), déjà décrit pour $R = C_6H_5$ [10], selon le schéma réactionnel suivant:



La thermolyse de 6, suivie en CPV analytique, conduit à un mélange de trois produits 7, 8 et 9:



Les pourcentages consignés dans le Tableau 2 indiquent là encore que la réaction est sous l'étroite dépendance du substituant R:

TABLEAU 2

R	7 (%)	8 (%)	9 (%)
CH ₃	50	30	20
C ₆ H ₅	5	50	45

IIB. Etude structurale des composés 7, 8 et 9

Si le composé 7 est facilement identifié au méthyl-1 (ou au phényl-1) chloro-1 silacyclopentène-3 préparé au Laboratoire par d'autres méthodes [11], il n'en est pas de même des produits 8 et 9. La structure de ces deux derniers composés a pu être déterminée, après séparation en chromatographie préparative en phase vapeur, en utilisant la RMN ^1H et ^{13}C à 250 MHz.

1. Détermination de la structure de 9a ($R = \text{Ph}$)

Le spectre de RMN ^1H à 250 MHz (Fig. 1) présente des massifs centrés à 7.75 et 7.45 ppm attribuables à un groupement C_6H_5 . Le fait que les protons du groupement phényle apparaissent sous forme de deux massifs distincts laisse prévoir l'existence de l'enchaînement $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}$. Nous avons vérifié que l'action de la soude transforme 9a en siloxane correspondant. Ce spectre comporte

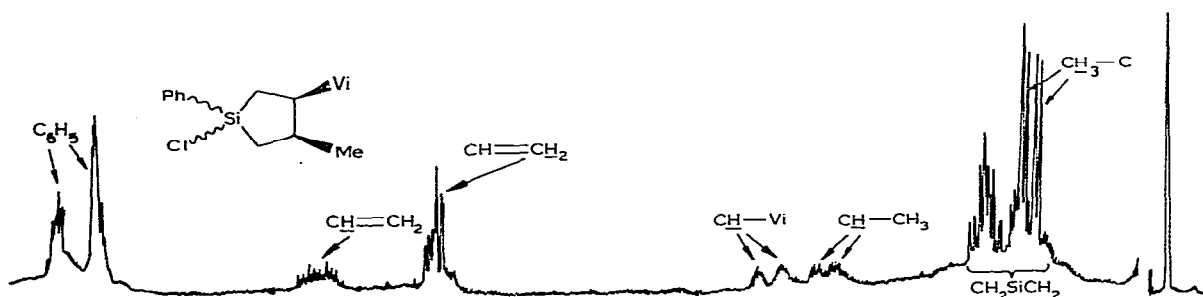


Fig. 1. Spectre de RMN ^1H à 250 MHz de 9a.

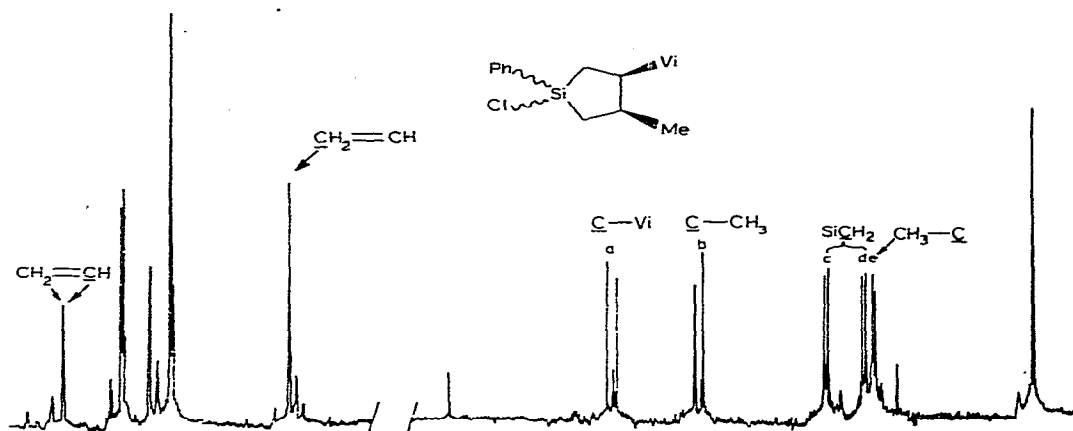
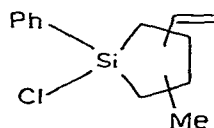
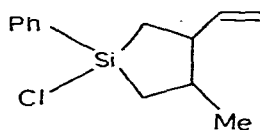


Fig. 2. Spectre de RMN ^{13}C de 9a.

également des massifs complexes, centrés à 5.90 et 5.05 ppm, dont l'allure est caractéristique d'un groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$. On note, centrés à 2.75 et 2.60 ppm, deux massifs intégrant en tout un proton. L'irradiation de ces deux massifs modifie sensiblement l'allure des signaux du groupement vinyle et réciproquement. On en déduit donc l'existence de l'enchaînement $\text{CHCH}=\text{CH}_2$. L'irradiation des deux massifs centrés à 2.35 et 2.25 ppm, intégrant également un proton, transforme respectivement les deux doublets à 0.8 et 0.9 ppm en singulets. Ces résultats permettent de retenir la séquence CHCH_3 . Les massifs non attribués à champ fort, intégrant 4 protons, peuvent correspondre à deux groupements méthylènes. Ces premières données spectrales sont en accord avec une structure silacyclopentanique présente sous deux formes isomères:



Le spectre de RMN ^{13}C à 250 MHz (Fig. 2) entièrement découplé présente cinq doublets à champ fort. La partie à champ faible confirme l'existence des groupes C_6H_5 et $\text{CH}=\text{CH}_2$. Le découplage des protons pendant le temps d'attente ("gated") conduit aux attributions suivantes: (a) et (b): CH ; (c) et (d): CH_2 ; (e): $\text{C}-\text{CH}_3$. Les déplacements chimiques respectifs de ces différents signaux indiquent l'existence de deux groupes CH_2 en α du silicium et d'un groupe CH_3 sur un carbone en β . L'irradiation sélective des protons en α du méthyle et du vinyle permet de préciser les enchaînements (a): $\text{CHCH}=\text{CH}_2$ et (b): CHCH_3 . L'ensemble de ces caractéristiques spectrales est compatible avec la structure du silacyclopentane 9a, qui peut exister sous quatre formes isomères géométriques.

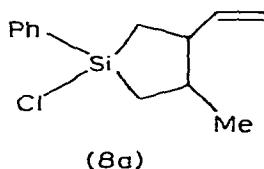


(9a)

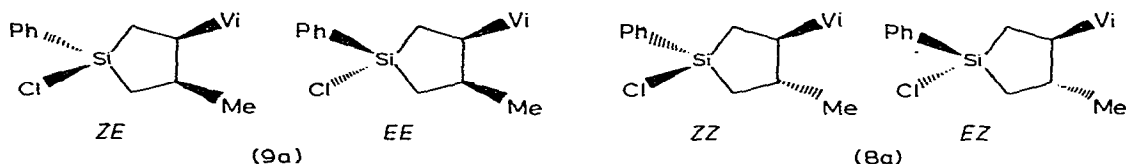
Celles-ci seront précisées après comparaison des spectres de RMN des composés 8a et 9a.

2. Détermination de la structure de 8a ($R = Ph$)

De la même façon, le spectre de RMN 1H à 250 MHz de 8a (Fig. 3) renferme les signaux correspondant aux motifs C_6H_5SiCl et $CH=CH_2$. L'irradiation des massifs à champ fort prouve l'existence des enchaînements $CHCH=CH_2$ et $CHCH_3$. Les déplacements chimiques en ^{13}C (Fig. 4) et la multiplicité des signaux en "gated" sont en accord avec la structure suivante:



Les produits 8a et 9a sont donc en fait deux couples de diastéréoisomères. De l'examen des déplacements chimiques 1H et ^{13}C (Tableau 3) d'une part, et des différences de temps de rétention en CPV d'autre part, nous proposons les couples *ZZ*, *EZ* et *EE*, *ZE* représentés ci-dessous:



Dans les diastéréoisomères *ZZ* et *EZ*, le méthyle est situé dans le cône de blindage du groupement vinyle et sera donc plus blindé que dans les isomères *ZE* et *EE*. De la même façon, les protons $CHCH_3$ et $CHCH=CH_2$ seront plus blindés dans le couple *ZE*, *EE* que dans le couple *ZZ*, *EZ*. On peut donc conclure que le composé 9a se présente sous les formes *ZE* et *EE* et que le dérivé 8a correspond aux structures *ZZ* et *EZ*.

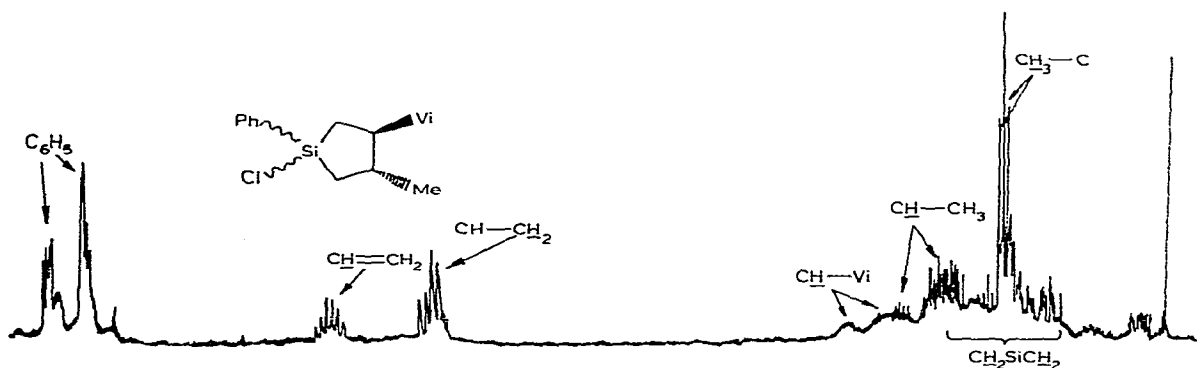


Fig. 3. Spectre de RMN 1H à 250 MHz de 8a.

TABLEAU 3

DONNÉES RMN ^1H ET ^{13}C DES SILACYCLOPENTANES OBTENUS ^a

Dérivé	^1H							
	SiCH_3 Singulets	CH_2SiCH_2 Massif	$\text{C}-\text{CH}_3$ Doublets (J)	$\text{CH}-\text{CH}_3$ Massifs	$\text{CII}-\text{VI}$ Massifs	$\text{CH}=\text{CH}_2$ Massif	$\text{CII}=\text{CH}_2$ Massif	C_6H_5 Massifs
8a	entre 0.60 et 1.60	entre 0.60 et 1.60	1.12 et 1.15 (7 et 7.5 Hz)	centrés à 1.50 et 1.70	centrés à 1.90 et 2.10	centré à 5.05	centré à 5.80	centrés à 7.30 et 7.50
9a	entre 0.70 et 1.30	entre 0.70 et 1.30	0.80 et 0.90 (7 et 7.5 Hz)	centrés à 2.25 et 2.35	centrés à 2.60 et 2.75	centré à 5.05	centré à 5.90	centrés à 7.45 et 7.75
8b	0.53 et 0.54	entre 0.20 et 1.30	1.02 et 1.04 (6 et 6.5 Hz)	centrés à 1.40 et 1.65	centrés à 1.75 et 2.00	centré à 4.90	centré à 5.50	
9b	0.52 et 0.60	entre 0.20 et 1.10	0.65 et 0.71 (7 Hz)	centrés à 2.08 et 2.22	centrés à 2.44 et 2.62	centré à 4.97	centré à 5.70	
^{13}C								
	SiCH_2	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{VI}$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}$		
8a	21.46 et 21.63 25.03 et 25.15	23.86	38.76 et 40.03	50.51 et 51.95	113.96 et 114.04	142.95 et 143.07		
9a	18.74 et 19.08 22.99 et 23.25	17.96 et 17.93	37.04 et 37.91	46.78 et 47.87	114.64	140.16 et 140.26		

^a Tous les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS.

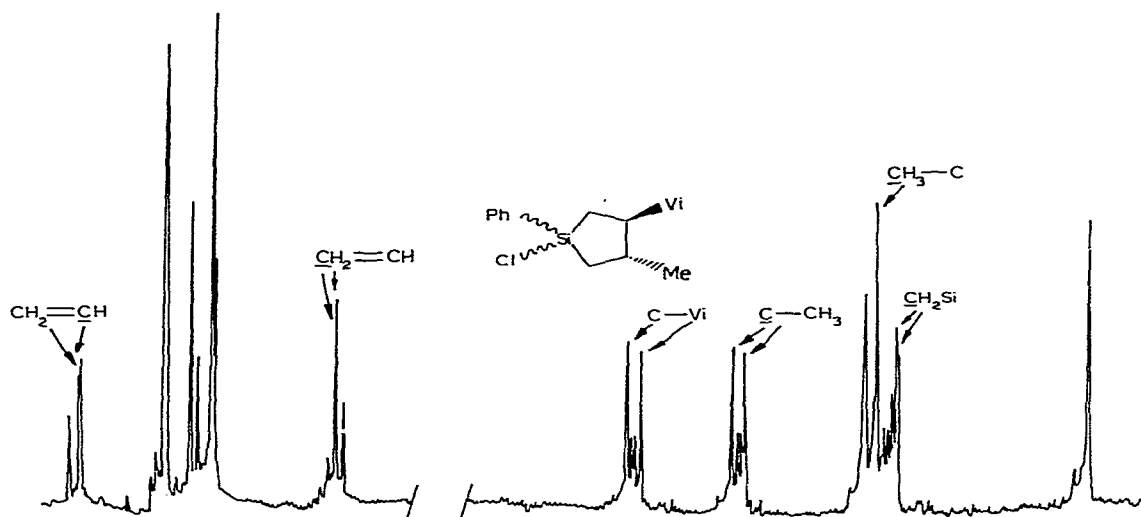
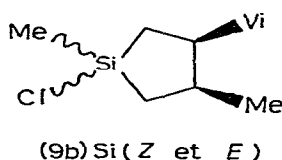
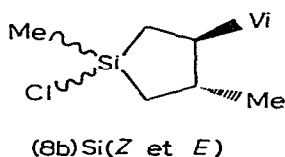
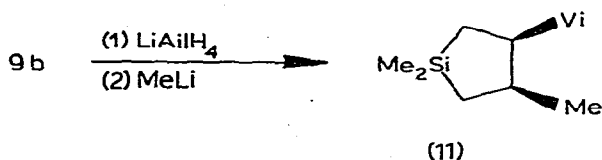
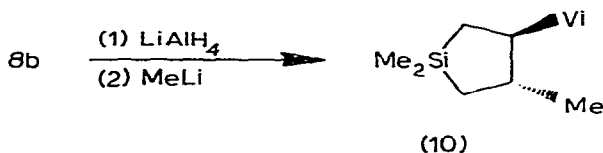


Fig. 4. Spectre de RMN ^{13}C de 8a.

Une étude similaire a été effectuée sur les isolgues méthylés siliciés et permet d'attribuer aux composés 8b et 9b les structures suivantes:

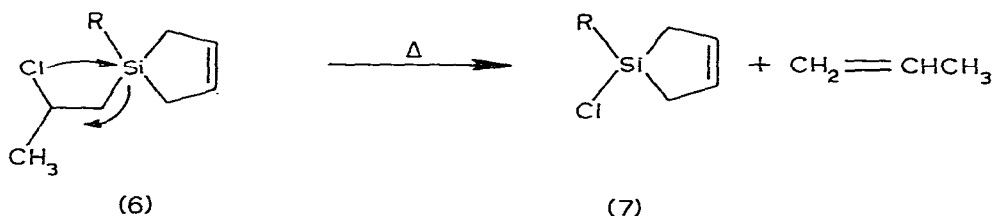
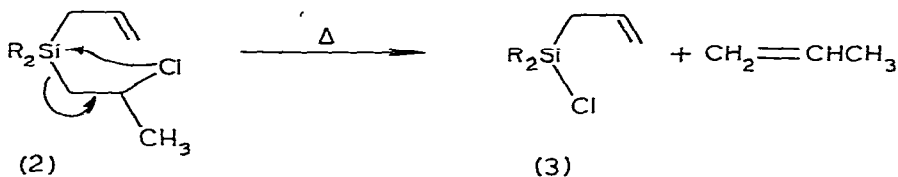


Etant donné que la séquence réduction—alkylation a lieu avec un meilleur rendement que l'alkylation directe, nous avons préparé les produits diméthylés 10 et 11 à partir des produits chlorés 8b et 9b, séparés en CPPV, selon ce mode opératoire. Nous avons ainsi pu vérifier que 10 et 11 correspondaient bien aux deux formes diastéréoisomères Z et E. En effet, les spectres ^1H et ^{13}C de chacun de ces deux dérivés présentent les caractéristiques d'un seul diastéréoisomère.

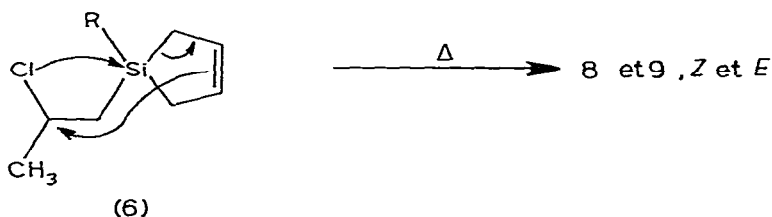
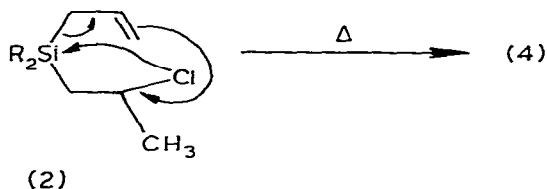


III. Discussion et mécanisme

Les produits chlorés 3 en série linéaire et 7 en série cyclique résultent d'une réaction de β -décomposition classique avec élimination de propène [12]:

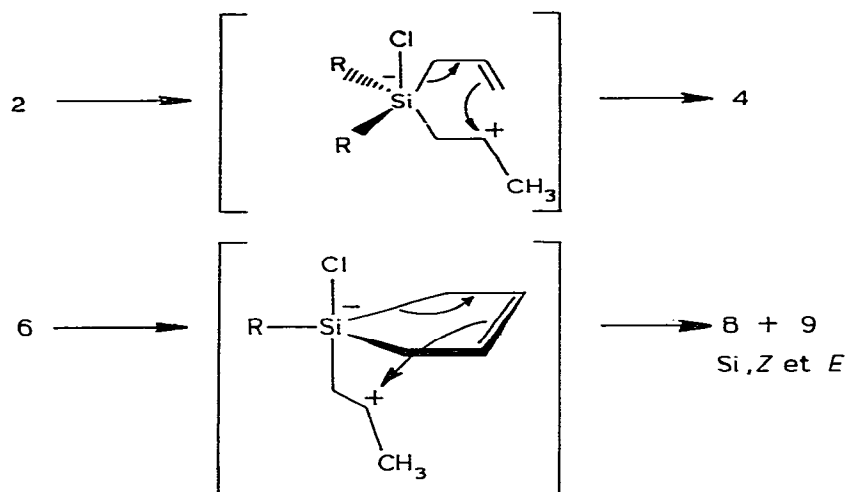


Par contre, le produit 4, caractérisé en série linéaire et les dérivés 8 et 9 obtenus en série cyclique, ne peuvent être expliqués en faisant intervenir un mécanisme de réarrangement connu. Nous pouvons, tout d'abord, envisager un processus concerté induit par l'attaque du chlore sur le silicium, par analogie avec le mécanisme proposé dans le cas d'une β -décomposition normale [12]:



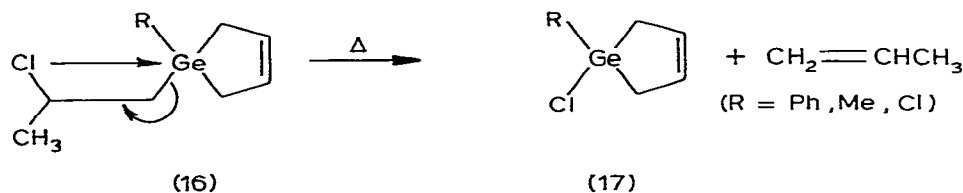
Ce mécanisme nous paraît cependant peu probable car il ne rend pas compte de l'influence du substituant R sur les pourcentages relatifs 3/4 d'une part et 7/8 + 9 d'autre part (Tableaux 1 et 2). Nous préférons retenir l'hypothèse d'un mécanisme faisant intervenir des charges, avec formation d'un intermédiaire anionique silicié pentavalent. Des anions pentacoordinés du silicium ont été récemment proposés comme intermédiaire réactionnel [13,14] et mis en évi-

dence par rayons X [15]. Nous proposons le schéma mécanistique suivant:



Ce mécanisme a l'avantage de prendre en compte le rôle du substituant R. Quand R = Ph, la charge négative sur le silicium est délocalisée: les électrons π de la double liaison éthylénique attaquent alors le carbocation formé transitoirement, ce qui entraîne la rupture préférentielle de la liaison Si—C dans le motif SiCH₂CH=C pour conduire soit à 4, soit à 8 et 9. Quand R = Me, la charge négative sur le silicium est renforcée par effet inductif et favorise le processus de β -décomposition classique donnant 4 en série linéaire ou le mélange 8 et 9 en série cyclique. Le rapport Z/E pour chacun des produits 8 et 9 est égal à 50/50 et correspond au rapport thermodynamique déjà observé pour des chlorosilanes [16].

Un autre fait expérimental conforte les hypothèses précédemment exposées. Il s'agit des résultats enregistrés en série germaniée. Les germacyclopentènes β -halogénés du type 16, isolés quand R = Cl, conduisent de façon univoque aux produits 17, issus de la β -décomposition "normale", quand ils sont soumis à un effet thermique convenable:



On peut penser que l'électronégativité du germanium (2.02), supérieure à celle du silicium (1.72) [17], renforce la charge négative sur l'hétéroatome et favorise la β -décomposition jusqu'à la rendre univoque.

Conclusion

Il ressort de ce travail que la présence simultanée d'un atome de chlore en β et d'une fonction éthylénique en β' de l'hétéroatome Si dans des composés

siliciés linéaires ou cycliques peut induire des réarrangements thermiques originaux, à côté de la réaction classique de β -élimination. Ces deux réactions compétitives sont sous l'étroite dépendance des substituants liés au silicium. Dans le cas des composés bifonctionnels cycliques du germanium, on observe uniquement la réaction de β -décomposition. Les nouvelles réactions enregistrées en série siliciée, à côté de leur intérêt sur le plan des mécanismes, intervention probable d'un anion pentavalent du silicium, présentent un intérêt synthétique et doivent pouvoir donner lieu à des applications en chimie organométallique et organique.

Partie expérimentale

On prépare 2a par action du gaz chlorhydrique sur le diphényldiallylsilane (1a) [19]. La réaction, suivie en CPV analytique, est complète au bout de 2 h à 20°C. RMN (^1H , CCl_4): doublet à 1.35 ppm (CH_3C), massif comportant 4 pics et centré à 1.75 ppm (CH_2CH), doublet à 2.10 ppm (CH_2Vi , J 7.5 Hz), massif à allure de sextuplet à 4.05 ppm (CHCH_3), massif centré à 4.75 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$), massif centré à 5.6 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$), massif centré à 7.25 ppm (10 protons aromatiques).

Le diméthylallylsilane (1b), synthétisé selon [18], conduit à 2b après un lent barbotage de HCl à -70°C . La réaction, suivie en RMN, est totale au bout de 15 minutes. RMN (^1H , CCl_4): singulet à 0.1 ppm (Me_2Si), massif comportant 4 pics et centré à 1.25 ppm (CH_2CH), doublets à 1.5 ppm (CH_3-CH , et CH_2-Vi), massif à allure de sextuplet à 4.15 ppm ($\text{CH}-\text{CH}_3$), massifs centrés à 4.7 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$) et à 5.65 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$).

Phényl-1 allyl-1 sila-1 cyclopentène-3 (5a): Synthèse et hydrochloration

Le produit 5a (68 g), est obtenu à partir de 109 g de phénylallyldichlorosilane, 15 g de magnésium en poudre, 200 ml de butadiène en solution dans 300 ml de THF, après 48 h d'agitation magnétique à 20°C et traitements habituels. Rdt. 68%; Eb. $140^\circ\text{C}/20$ mmHg; n_D^{20} 1.5493. (Trouvé: C, 77.24; H, 7.91. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Si}$ calc.: C, 77.92; H, 8.05%). RMN (^1H , CCl_4): massif fin centré à 1.5 ppm (2CH_2 intracycliques); doublet élargi, centré à 1.9 ppm (CH_2Si extracyclique); pic à 5.9 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$) dans un massif situé entre 4.6 et 6.1 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$).

On fait barboter HCl dans 5a. La réaction est exothermique et conduit en 2 h au dérivé recherché (6a), thermiquement instable (Trouvé: C, 66.64; H, 7.20; Cl, 14.52. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{SiCl}$ calc.: C, 65.93; H, 7.23; Cl, 14.97%). RMN (^1H , CCl_4): massif entre 1.3 et 1.8 ppm (CH_3 , 3 CH_2); massif à allure de sextuplet à 4.2 ppm; pic à 5.9 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$); massif centré à 7.4 ppm (C_6H_5).

Méthyl-1 allyl-1 sila-1 cyclopentène-3 (5b): Synthèse et hydrochloration

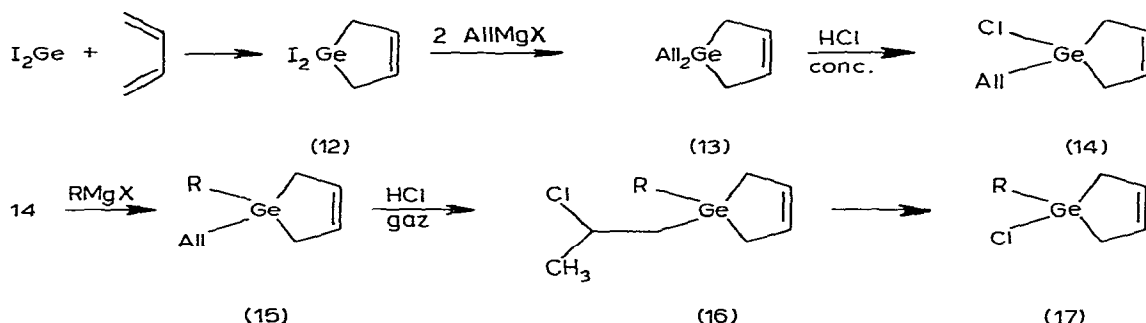
Un mélange de 56 g de méthylallyldichlorosilane, 10 g de magnésium en poudre, 200 ml de butadiène dilué dans 300 ml de THF est maintenu 15 h sous agitation magnétique à température ambiante. Après hydrolyse, extraction et évaporation des solvants, on distille 25 g de 5b. Rdt. 50%; Eb. $152^\circ\text{C}/760$ mmHg; n_D^{20} 1.4737 (Trouvé: C, 69.36; H, 10.40. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Si}$ calc.: C, 69.48; H, 10.20%). RMN (^1H , CCl_4): singulet à 0.20 ppm (CH_3Si), singulet élargi à 1.25

ppm (CH_2SiCH_2), doublet élargi à 1.60 ppm (CH_2Si extracyclique, J 8 Hz), massif entre 4.6 et 6.9 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$ et $\text{CH}=\text{CH}$).

On fait barboter HCl dans **5b** et suit l'avancement de la réaction en CPV analytique. Le dérivé de monoaddition **6b** est obtenu en 40 h à température ambiante. Il ne peut être distillé sans décomposition. RMN (^1H , CCl_4): singulet à 0.25 ppm (CH_3Si), singulet élargi à 1.35 ppm (CH_2SiCH_2), doublet à 1.55 ppm (CH_3-CH et CH_2 extracyclique, J 6 Hz), massif à allure de sextuplet à 4.30 ppm ($\text{CH}-\text{CH}_3$), singulet élargi à 5.85 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$).

Synthèse des germa-1 cyclopentènes-3 (12) à (17)

Nous utilisons la séquence réactionnelle suivante:



On prépare **12** à partir de 100 g d'iodure germaneux, 40 ml de butadiène et 160 ml de pentane, dans un autoclave maintenu 3 h à 80°C. On verse cette solution pentanique sur un magnésien refroidi à 0°C, préparé à partir de 165 g de bromure d'allyle dans 500 ml d'éther et 35 g de Mg. Après reflux et traitements habituels, on distille 24.2 g de **13**. Rdt. 48%; Eb. 130°C/65 mmHg; n_D^{20} 1.5155. (Trouvé: C, 55.99; H, 7.45. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ge}$ calcd.: C, 57.51; H, 7.72%). RMN (^1H , CCl_4): pic à 1.5 ppm (CH_2GeCH_2 intracyclique), doublet à 1.9 ppm (CH_2GeCH_2 extracyclique), pic à 5.99 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$) et massif entre 4.6 et 6.2 ppm (2 $\text{CH}_2=\text{CH}$). Spectre IR: bandes à 1610 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$ intracyclique) et à 1630 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$ extracyclique).

En traitant sous agitation magnétique à 20°C le dérivé **13** (9.3 g) par une solution constituée de 10 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 15 ml d'acétone et après extraction au pentane, on distille 9.2 g de **14**. Rdt. 85%; Eb. 121°C/50 mmHg; n_D^{20} 1.5200 (Trouvé: C, 41.45; H, 5.42. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{GeCl}$ calc.: C, 41.37; H, 5.45%). RMN (^1H , CCl_4): pic à 1.8 ppm (CH_2GeCH_2 intracyclique); doublet à 2.2 ppm (CH_2Ge extracyclique); massif entre 4.8 et 6.2 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$); pic à 6.0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre IR: bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1608 et 1630 cm^{-1} correspondant respectivement aux doubles liaisons éthyléniques intra- et extracycliques.

Phényl-1 allyl-1 germa-1 cyclopentène-3 (15a)

On prépare 10.2 g de **15a** à partir de 13.0 g de chlorure **14** par action de PhMgBr dans Et_2O (30 g PhBr et 10 g Mg). Rdt. 65%; Eb. 145°C/15 mmHg. RMN (^1H , CCl_4): pic à 1.70 ppm (CH_2GeCH_2 intracyclique); doublet divisé à 2.0 ppm (CH_2Ge extracyclique); pic à 5.9 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$); massif entre 4.6 et 6.1 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$); massif centré à 7.3 ppm (C_6H_5).

Méthyl-1 allyl-1 germa-1 cyclopentène-3 (15b)

On obtient 5.3 g de 15b en traitant 7.3 g de chlorure 14 par une solution de MeMgI dans Et₂O, préparée à partir de 4 g de magnésium et 20 g d'iodure de méthyle selon les procédés habituels. Rdt. 80%; Eb. 95°C/60 mmHg; n_D^{20} 1.4958. (Trouvé: C, 52.58; H, 7.71. C₈H₁₄Ge calc.: C, 52.57; H, 7.72%). RMN (¹H, CCl₄): singulet à 0.35 ppm (CH₃Ge); pic à 1.4 ppm (CH₂GeCH₂ intracyclique); doublet à 1.8 ppm (CH₂Ge extracyclique); massif entre 4.6 et 6.2 ppm (CH₂=CH) et pic à 5.9 ppm (CH=CH). IR: bandes ν (C=C) à 1610 (intra-) et 1630 cm⁻¹ (extracyclique).

Action du gaz chlorhydrique sur les dérivés 15a et 15b

Il nous a été impossible de caractériser les produits d'addition correspondants 16a et 16b, même avant distillation. La réaction conduit directement aux dérivés 17a et 17b.

Phényl-1 chloro-1 germa-1 cyclopentène-3 (17a)

On obtient 17a (4.5 g) en faisant barboter HCl dans (15a) (7 g) et en distillant. Eb. 147°C/22 mmHg. RMN (¹H, CCl₄): pics à 1.9 ppm (CH₂GeCH₂); 5.9 ppm (CH=CH); massif entre 7.0 et 7.8 ppm (C₆H₅).

Méthyl-1 chloro-1 germa-1 cyclopentène-3 (17b)

On fait barboter HCl dans 1.1 g de 15b. On purge à l'azote et distille 0.9 g de 17b. Rdt. 82%; Eb. 160°C/760 mmHg. n_D^{20} 1.5068 (Trouvé: C, 34.19; H, 5.21; C₅H₉GeCl calc.: C, 33.90; H, 5.12%). RMN (¹H, CCl₄): singulet à 0.9 ppm (CH₃Ge); pics à 1.8 ppm (CH₂GeCH₂) et 6.0 ppm (CH=CH). IR: ν (C=C) à 1607 cm⁻¹; disparition de la bande à 1630 cm⁻¹ (double liaison allylique).

Action du gaz chlorhydrique sur le dérivé 14

L'allyl-1 chloro-1 germa-1 cyclopentène-3 (14) fixe très lentement HCl gaz à 20°C. On suit la réaction en RMN et caractérise le composé d'addition 16, (R = Cl), avant distillation. RMN (¹H, CCl₄): doublet à 1.6 ppm (CH₃, *J* 6 Hz); massif à 1.9 ppm (3 CH₂); sextuplet à 4.4 ppm (CHCl, *J* 6 Hz); pic à 6.0 ppm (CH=CH).

Thermolyse des composés 2a et 2b

Les composés siliciés linéaires ont été thermolysés en phase liquide (bain de paraffine à 250°C) ou en phase gazeuse (colonne SE 30, 20 min à 280°C, gaz vecteur azote). Après séparation en CPPV, on identifie 3a au diphenyl allylchlorosilane et caractérise le produit de réarrangement 4a. RMN (¹H, CCl₄): massifs à 0.9 ppm (CCH₃); à 1.3 ppm (CH₂Si); à 2.0 ppm (CH₂CH); entre 4.6 et 6.0 ppm (CH=CH₂) et à 7.5 ppm (C₆H₅). De même, on obtient à partir de 4b, le diméthyl allylchlorosilane 3b et le produit de réarrangement 4b, identifié par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur (pic moléculaire *M*⁺ *m/e* 176).

Thermolyse des composés 6a et 6b

Les dérivés cycliques du silicium sont également transformés par chauffage au bain de paraffine à 250°C ou par passage sur une colonne SE 30, 20 min,

thermostatée à 280°C. L'étude structurale des produits ainsi obtenus fait l'objet d'un paragraphe dans la partie théorique.

Thermolyse du composé 16

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant la technique du "flow system" qui consiste à vaporiser une solution benzénique diluée de 16, ($R = Cl$) introduite par une pompe "Precidor" dans un tube "Pyrex" vertical, long de 40 cm et rempli d'anneaux Raschig. La température du four tubulaire est réglée à 340°C. Les produits sont condensés à 0°C et étudiés après évaporation du solvant. On caractérise la formation univoque de 17, le dichloro-1,1 germa-1 cyclopentène-3 déjà décrit [20].

Synthèse des triméthyl-1,1,3 vinyl-4 silacyclopentanes (10 et 11)

On sépare en CPPV les isomères 8b et 9b et traite chacun des échantillons par une solution étherée de $LiAlH_4$. Après reflux, chaque hydrure ainsi obtenu est méthylé par une solution de $MeLi$ dans Et_2O .

10: RMN (1H , CCl_4): 2 singulets à 0.10 et 0.11 ppm (Me_2Si); massif à 0.17 et 0.96 ppm (CH_2SiCH_2); doublet à 0.97 ppm, J 6.8 Hz (CH_3-C); massifs centrés à 1.37 ppm ($CH-Me$), à 1.73 ppm ($CH-Vi$), à 4.83 ppm ($CH_2=CH$) et à 5.61 ppm ($CH=CH_2$).

RMN (^{13}C , CCl_4): signaux à -1.24 et -1.17 ppm (Me_2Si); à 22.16 et 23.33 ppm (CH_2SiCH_2); à 21.92 ppm (CH_3-C); à 40.15 ppm ($C-CH_3$); à 52.33 ppm ($C-CH=CH_2$); à 112.66 ppm ($CH_2=CH$) et à 144.82 ppm ($CH=CH_2$).

11: RMN (1H , CCl_4): 2 singulets à 0.10 et 0.19 ppm (Me_2Si); massif entre 0.33 et 0.78 ppm (CH_2SiCH_2); doublet à 0.82 ppm, J 6.8 Hz ($C-CH_3$); massifs centrés à 2.07 ppm ($CH-Me$); à 2.43 ppm ($CH-Vi$); à 4.92 ppm ($CH_2=CH$) et à 5.74 ppm ($CH=CH_2$).

RMN (^{13}C , CCl_4): signaux à -0.90 et 0.0 ppm (CH_3Si); à 18.0 et 21.19 ppm (CH_2SiCH_2); à 16.72 ppm (CH_3-C); à 38.38 ppm ($C-CH_3$); à 48.38 ppm ($C-CH=CH_2$); à 113.53 ppm ($CH_2=CH$) et à 141.76 ppm ($CH=CH_2$).

Bibliographie

- 1 G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) 5.
- 2 M. Lesbre, G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C*, **284** (1977) 709.
- 3 G. Manuel, G. Bertrand et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 7.
- 4 G. Manuel, G. Cauquy et P. Mazerolles, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4** (1974) 143.
- 5 G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, **144** (1978) 303.
- 6 G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *Tetrahedron*, **34** (1978) 1951.
- 7 G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, **25** (1978) 2149.
- 8 G. Bertrand, G. Manuel, P. Mazerolles et G. Trinquier, *Tetrahedron*, sous presse.
- 9 J. Ancelle, G. Bertrand, M. Joanny et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1979) 3659.
- 10 G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4** (1974) 133.
- 11 G. Cauquy, Thèse de spécialité, No. 1463, Toulouse, 1973.
- 12 A.W.P. Jarvie, *Organometal. Chem.*, **A**, **6** (1970) 153.
- 13 R.J.P. Corriu, *J. Organometal. Libr., Organometal. Chem. Rev.*, **9** (1980) 357.
- 14 R.J.P. Corriu et C. Guerin, *J. Organometal. Chem.*, **198** (1980) 231.
- 15 K.D. Onan, A.T. McPhail, C.H. Yoder et R.W. Hillard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 209.
- 16 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 187.
- 17 A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** (1958) 264.
- 18 C.S. Marvel et R.G. Woolford, *J. Org. Chem.*, **25** (1960) 1641.
- 19 N.S. Nametkin, A.V. Tochiev, S.G. Durag'yan et N.A. Kukmina, *Zhur. Obsch. Khim.*, **30** (1960) 2594.
- 20 O.M. Nefedov, C.P. Kolesnikov, A.S. Khachaturov et A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **154** (1964) 1389.