

Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 289—298
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STEREOCHIMIE DE LA SULFONATION D'ORGANOSILANES *

JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES et MONIQUE JOLY

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 12 janvier 1978)

Summary

The stereochemical route for sulfonation reactions of organosilanes has been determined. The predominant inversion of configuration at silicon is observed in the reaction of sulfur trioxide with the geometric isomers of 1,2-dimethyl-1-phenylsilacyclopentane. Although only one isomeric ratio of the 1,2-dimethyl-1-alkoxy- (or amino-) silacyclopentanes was available, the retention of configuration at silicon is presumably the stereochemistry for sulfonation of these alkoxy and aminosilanes.

The reaction of sulfur trioxide with the 1,3-dimethyl-1-n-butylsilacyclobutane is essentially stereospecific, but this is not the case for alkoxy and amino compounds.

A mechanistic interpretation is discussed in terms of the S_E process.

Résumé

Le processus stéréochimique de réactions de sulfonation d'organosilanes a été déterminé. L'inversion prédominante de la configuration du silicium est observée dans la réaction du trioxyde de soufre avec les isomères géométriques du diméthyl-1,2 phényl-1 silacyclopentane. Bien qu'un seul rapport d'isomères des diméthyl-1,2 alcoxy- (ou amino)-1 silacyclopentanes soit accessible, la rétention de configuration du silicium est probablement la stéréochimie de la sulfonation de ces alcoxy et aminosilanes.

La réaction du trioxyde de soufre avec le diméthyl-1,3 n-butyl-1 silacyclobutane est essentiellement stéréospécifique, mais elle ne l'est pas dans le cas des dérivés alcoxylés et aminés.

Une interprétation mécanistique est discutée sous l'angle du processus S_E .

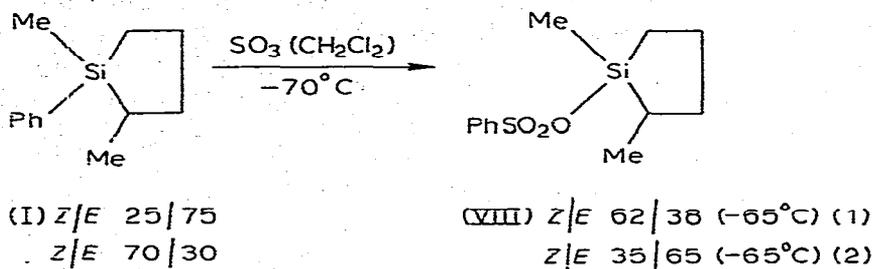
* Pour d'autres contributions à l'étude de la stéréochimie des réactions de substitution en chimie organosilicique à partir des mêmes composés, voir [9,10].

Au cours de travaux antérieurs sur les sila- (ou germa-)cyclobutanes, nous avons obtenu les premières sultines [1] et sultones organométalliques [2], et rapporté que ni la sulfination ni la sulfonation des silacyclobutanes au niveau de la liaison Si—C n'apparaissent stéréospécifiques [3]. En observant la stéréochimie de la sulfonation d'organosilanes à basse température, nous allons montrer que l'action du trioxyde de soufre peut s'avérer stéréospécifique.

Divers auteurs ont décrit la sulfonation de nombreux organosilanes par SO_3 ou d'autres agents de sulfonation [4—8]. L'analyse stéréochimique "directe" de la rupture par le brome de la liaison Si—C(aryle) ayant été effectuée avec succès à partir de dérivés du diméthyl-1,2 silacyclopentane [9a, 10b], nous avons pensé aborder de la même manière l'étude de la réaction de sulfonation des organosilanes dont la stéréochimie n'est pas connue.

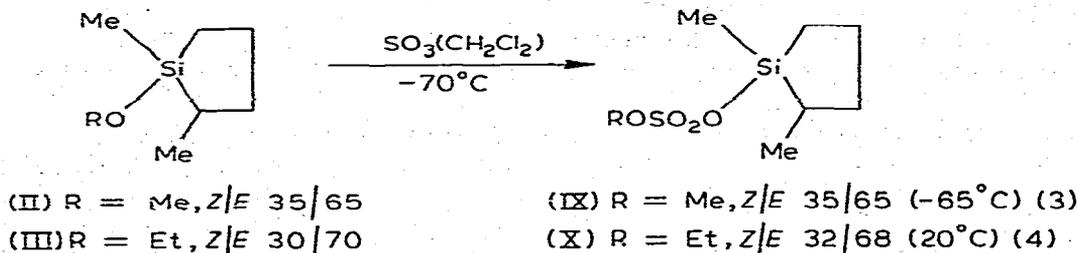
Résultats expérimentaux

La réactivité de la liaison Si—C(cyclobutane) vis à vis de SO_3 étant voisine de celle de la liaison Si—C(aryle) nous avons choisi d'étudier la stéréochimie de la sulfonation des arylsilanes à partir du diméthyl-1,2 phényl-1 silacyclopentane (I), ce cycle à cinq chaînons étant connu pour résister aux agents électrophiles. Un mélange enrichi d'isomères géométriques I-Z et I-E conduit par insertion de SO_3 dans la liaison Si—C(aryle) à une inversion prédominante de la configuration du silicium:



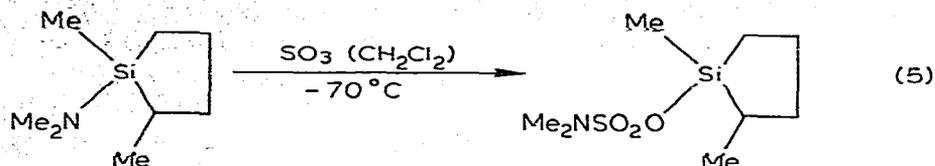
L'analyse configurationnelle du produit VIII (voir partie expérimentale) a été réalisée directement sur la solution du milieu réactionnel (solvant CH_2Cl_2) à -65°C . Une épimérisation de ce produit a été observée après réchauffement et distillation.

La sulfonation, dans les mêmes conditions, des silacyclopentanes II et III, à liaison Si—O, retient la configuration du silicium:



Il semble qu'il en soit de même pour la réaction, bien que partielle, du trioxyde

de soufre sur l'aminosilacyclopentane IV. La stéréochimie du produit XI n'a pu être examinée qu'après concentration de la solution:



(IV) *Z/E* 35/65

(XI) *Z/E* 38/62

Seuls les mélanges enrichis en isomère II à IV-*E* ont été sulfonés, les mélanges enrichis en isomère *Z* n'ayant jamais été isolés [9b,10b]. Par conséquent, les rapports d'isomères géométriques des composés IX–XI peuvent être thermodynamiques et ne pas correspondre au processus stéréochimique impliqué lors de la sulfonation.

Contrairement aux résultats des réactions 3, 4 et 5, l'action de SO₃ sur les alcoxy- et amino-silacyclobutanes V et VI n'est pas stéréospécifique:



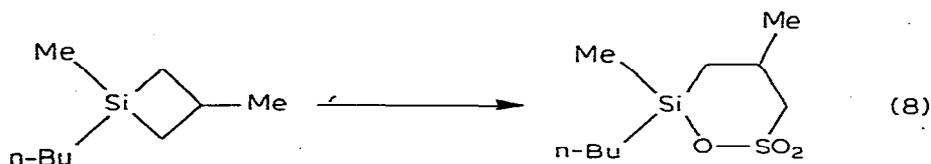
(V) R = MeO, *Z/E* 65/35

(XII) R = MeO, *Z/E* 50/50 (-65°C) (6)

(VI) R = Et₂N, *Z/E* 70/30

(XIII) R = Et₂N, *Z/E* 50/50 (-65°C) (7)

Nous avons préalablement indiqué [3] que la sulfonation du diméthyl-1,3-*n*-butyl-1 silacyclobutane (VII), observée à température ambiante, n'est pas stéréospécifique. Il n'en est pas de même si l'analyse configurationnelle de la silasultone XIV est effectuée directement dans le milieu réactionnel à basse température. La réaction est alors essentiellement stéréospécifique (75%), mais l'extension de cycle ne permettant pas de corréler les configurations des composés VII et XIV, on ne peut conclure avec certitude à une rétention ou à une inversion prédominante de la configuration du silicium.



(VII) *Z/E* 80/20

(XIV) *Z/E* 65/35 ou 35/65 (-65°C)

Analyse configurationnelle

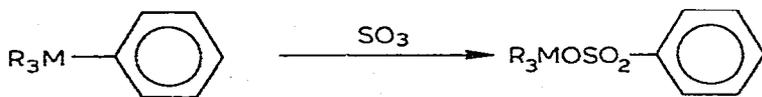
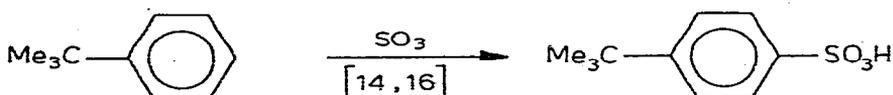
Les diméthyl-1,3-silacyclobutanes existent sous la forme de deux isomères géométriques *Z* et *E*. Ils ne présentent pas de centre chiral. L'analyse configura-

tionnelle des mélanges d'isomères *V-VII-Z/E* est effectuée par RMN [11].

Les deux centres asymétriques (Si et C(2)) des diméthyl-1,2 silacyclopentanes conduisent à l'existence de quatre stéréoisomères. La relation de configuration entre les deux couples d'isomères géométriques *Z* et *E* est effectuée d'après les positions relatives des signaux de résonance magnétique (^1H et ^{13}C) du groupement CH_3 lié au silicium [9,10,29]. On se reportera à ces travaux antérieurs pour l'analyse configurationnelle des silacyclopentanes I-IV, et à la partie expérimentale ci-après pour les données de RMN relatives aux dérivés VIII-XI.

Discussion

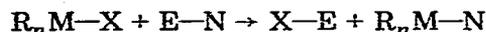
La sulfonation des composés aromatiques organiques est une réaction de substitution électrophile bien connue [12]. Les dérivés aromatiques organométalliques, tels que ceux du Groupe IV, ont un comportement caractéristique [13], qui conduit à l'insertion de SO_3 dans la liaison carbone-métal et non dans une liaison carbone-hydrogène, le groupement MR_3 , hautement polarisable, étant meilleur électrophile partant que l'hydrogène lui-même.



(M = Si [4], Ge [15], Sn. [5a])

En chimie organosilicique (ou germanique), les réactions du type S_E ont fait l'objet de peu d'études stéréochimiques [17]. Il est établi que la rupture par le brome de la liaison Si-C(aryle) a lieu avec inversion prédominante de la configuration du silicium [9a,10b,17 et réf. cit.].

La substitution électrophile au niveau d'une liaison M-X (M atome à caractère métallique) implique une attaque électrophile de l'espèce E-N (E pôle électrophile, N pôle nucléophile) sur l'atome X, suivie d'une rupture de la liaison M-X*:



Plusieurs mécanismes ont été envisagés, essentiellement pour la réaction S_E sur carbone (X = C) [13,18-22,33,34], à partir de données cinétiques et stéréo-

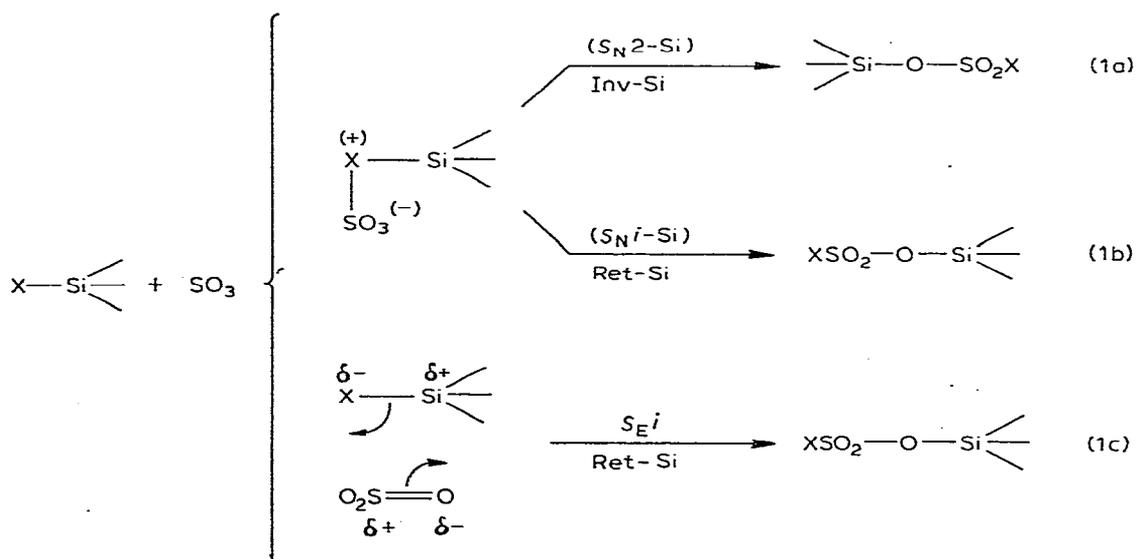
* Si la première étape de la réaction est une attaque nucléophile de l'espèce E-N sur l'atome M: il s'agit d'une substitution nucléophile au niveau de la liaison M-X (ou de l'atome M). Le mécanisme de substitution peut être synchrone, et le classement de la réaction en S_E ou S_N est alors aléatoire.

chimiques, ces dernières portant sur la configuration du carbone impliqué. Au cours des mécanismes S_E2 et S_Ei [21], la formation de la liaison M—N dans R_nM-N peut être assimilée à une réaction de substitution nucléophile sur l'atome métallique, qui détermine la stéréochimie de la réaction globale au niveau de cet atome.

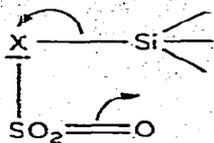
Les résultats expérimentaux précédemment décrits lors de la sulfonation d'organosilanes (ordre de réactivité des liaisons Si—X, effets des substituants sur la réactivité de la liaison Si—C) [2b,4,5,13,17] ont été interprétés sous l'angle d'un mécanisme S_E , dont la première étape ferait intervenir une attaque de l'atome de soufre, très électrophile dans SO_3 , sur l'atome X de la liaison Si—X. La rupture de cette liaison peut alors créer un ion silicénium, ce qui aboutirait à une racémisation au niveau de l'atome de silicium (mécanisme S_E1 [21]). Un ion de ce type a déjà été envisagé lors d'une réaction de substitution en série organosilicique [25]. Ce mécanisme est exclu pour toutes les réactions stéréospécifiques décrites dans ce travail.

Les mécanismes qui restent alors à notre disposition sont rassemblés dans la Schéma 1. La fixation de SO_3 par l'intermédiaire d'un doublet électronique libre de l'atome d'oxygène ou d'azote ($X = OR, NR_2$) dans les alcoxy ou les aminosilanes, et par le carbone-1 du noyau benzénique dans les arylsilanes (complexe σ [4,17]), conduirait à un état de transition qui évoluerait, selon un processus S_N2-Si (Schéma 1a) ou S_Ni-Si (Schéma 1b), vers le produit d'insertion. La stéréochimie globale de ces deux mécanismes au niveau de l'atome de silicium est, bien entendu, déterminée par la deuxième étape. Le Schéma 2 expliquerait la réactivité supérieure des liaisons Si—O et Si—N vis à vis de SO_3 dans les alcoxy et les aminosilanes, par rapport aux autres liaisons Si—X [2b], par suite de la plus grande facilité de coordination des atomes d'oxygène

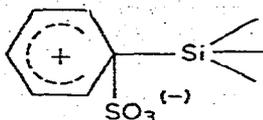
SCHEMA 1. MECANISMES DE SUBSTITUTION ENVISAGES POUR LA SULFONATION DES ORGANOSILANES



SCHEMA 2



SCHEMA 3



ou d'azote avec le trioxyde de soufre. Un processus S_Ni-Si (Schéma 1) aboutirait au produit d'insertion en retenant la configuration du silicium, en accord avec la stéréochimie des réactions 3, 4 et 5.

Le processus S_N2-Si qui inverserait la configuration du silicium à partir du complexe σ du Schéma 3 et expliquerait ainsi la stéréochimie des réactions 1 et 2, peut faire l'objet de plusieurs hypothèses en accord avec les travaux antérieurs dans ce domaine [26-28,31 et réf. cit.]. Dans les silacyclopentanes, contrairement aux silacyclobutanes [28], la contrainte d'électronégativité l'emportant sur la contrainte stérique [10], une attaque et un départ axiaux sur un silicium bipyramidal trigonal, qui inverseraient effectivement la configuration de celui-ci, pourraient être envisagés dans un mécanisme intermoléculaire.

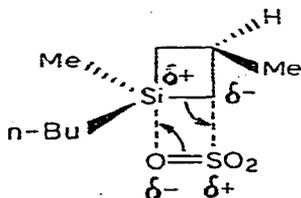
L'étude à basse température de la stéréochimie de la réaction 8 ayant montré une stéréospécificité élevée, il semble qu'un processus synchrone S_Ei (Schéma 1c) soit hautement probable. Un tel mécanisme pourrait rendre compte d'une plus grande réactivité de la liaison $Si-C$ (cyclobutane) par rapport à la liaison $Si-C$ (aryle ou alkyle) [2b], par suite de l'aptitude de l'atome de silicium à prendre, dans les silacyclobutanes, une configuration bipyramidale trigonale (Schéma 4) qui exalte notablement leur réactivité [1,2,28]. Ce mécanisme conduirait à une rétention de la configuration de silicium, ce qui n'est pas infirmé par la stéréochimie de la réaction 8.

L'épimérisation thermique des sulfonates siliciés VIII et XIV n'est pas surprenante. On connaît la faible stabilité configurationnelle des halogénures de silicium [26,31], qui présentent un substituant à la fois polaire et polarisable; le groupement sulfonate est aussi dans ce cas (pK_a acide conjugué < 6 [26a]).

Celle observée lors des réactions 6 et 7 semble difficile à expliquer. Cartledge et coll. [30] ont montré que la stéréochimie de la rupture par le brome de la liaison $Si-C$ (aryle) dans un silacyclobutane dépend de la température, alors que cette même réaction est stéréospécifique dans la série du silacyclopentane [9a,10b].

Les silacyclobutanes qui ont une influence rétentrice sur la stéréochimie des réactions S_N-Si [28], et qui conduisent en présence de réactifs électrophiles à des substitutions non stéréospécifiques, sont des composés organosiliciques peu

SCHEMA 4



utilisables dans l'analyse stéréochimique des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium en général. Par contre, les dérivés du diméthyl-1,2 silacyclopentane, qui ont un comportement stéréochimique tout à fait comparable à celui des silanes acycliques [9,10] apparaissent, au fur et à mesure de l'avancement de nos travaux, très utiles à l'analyse stéréochimique de ces réactions. Des résultats récents dans la série du diméthyl-1,2 germacyclopentane [29,32] confirment le même point de vue en série organogermanique.

Partie expérimentale

L'analyse par résonance magnétique nucléaire a été effectuée sur les appareils Bruker WH90 et Varian T60 (^1H), et Bruker WP60 (^{13}C). Les déplacements chimiques des spectres (^1H) réalisés à basse température sont donnés par rapport à $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 5.26 ppm. La référence interne pour les autres spectres (^1H et ^{13}C) est le TMS.

Le trioxyde de soufre anhydre a été préparé par oxydation catalytique du dioxyde (Institut du Génie Chimique de l'Université de Toulouse) et mis en solution (titrage pondéral) dans du chlorure de méthylène, préalablement séché sur chlorure de calcium et fraîchement distillé. Les solutions ainsi préparées et titrées contiennent de 10–15% en poids de trioxyde de soufre.

La technique de sulfonation a déjà été consignée dans un mémoire antérieur [2b]. La solution à 15% environ de silane dans CH_2Cl_2 est maintenue à -70°C pendant toute la durée de la sulfonation à l'aide d'un bain de carboglace/acétone. Celle de SO_3 (introduit en quantité équimoléculaire par rapport au silane) dans CH_2Cl_2 est additionnée lentement sous agitation.

Les résultats de l'analyse centésimale des composés obtenus effectuée au Centre de Microanalyse du C.N.R.S. à Thiais, sont accord avec les formules proposées.

Les rapports d'isomères géométriques VIII–XIV-*Z/E* ont été déterminés par intégration des signaux SiMe (^1H). Sur les appareils utilisés, des essais préalables à l'aide de divers mélanges de méthylsilanes ont montré qu'à -65°C ($\pm 2^\circ$) l'erreur sur le rapport *Z/E* varie de 10–15%, et à température ambiante de 8–10%.

Dans certains cas les mesures des rapports d'isomères géométriques sont réalisées aussi par CPV, et la précision accrue [9b,10,11]. Toutefois, une erreur de l'ordre de 10% sur ces mesures est largement acceptable, et le rapport *Z/E* trouvé reste très significatif de la composition du mélange. Il faut noter que les rapports des intensités des signaux SiMe (^{13}C) obtenus à partir des mêmes mélanges d'isomères sont comparables à ceux des signaux SiMe (^1H), ce qui indiquerait des temps de relaxation voisins pour les noyaux ^{13}C (SiMe) dans les deux isomères *Z* et *E* d'un même composé. Cette remarque s'étend aussi aux analyses par RMN (^{13}C) effectuées précédemment [10b,28,29].

Réaction 1. Réactif: 2 g (10.50 mmol) de diméthyl-1,2 phényl-1 silacyclopentane (*Z/E* 25/75) [9a,10b]. RMN (^1H , 90 MHz, CH_2Cl_2) à -65°C par prélèvement direct du milieu réactionnel après sulfonation: SiCH_3 , δ 0.31 et 0.36 ppm (singulets, int. rel. 38/62). Le solvant est chassé sous vide et le benzène sulfonate de diméthyl-1,2 silacyclopentyle (VIII) distillé (2.41 g). Rdt. 85%. Eb. 130–135°C/0.1 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ 0.43 et 0.50 ppm (singulets, int. rel. 60/40, 3 protons); protons aromatiques, 2 massifs centrés à δ 7.8 ppm (2 protons *ortho*) et à δ 7.4 ppm (3 protons); (^{13}C , 15.08

MHz, C_6D_6): $SiCH_3$, δ -2.2 et -4.2 ppm (le signal le plus intense est à champ fort).

Réaction 2. Réactif: 2 g (10.50 mmol) de diméthyl-1,2 phényl-1 silacyclopentane (*Z/E* 70/30) [9a,10b]. RMN (1H , 90 MHz, CH_2Cl_2) à $-65^\circ C$, milieu réactionnel: $SiCH_3$, δ 0.27 et 0.32 ppm (singulets, int. rel. 65/35). Le solvant est chassé sous vide et le produit distillé. Mêmes rendement et point d'ébullition que précédemment. RMN (1H , 60 MHz, CCl_4): $SiCH_3$, δ 0.43 et 0.50 ppm (singulets, int. rel. 60/40).

Le rapport VIII-*Z/E* après distillation correspond au rapport thermodynamique des isomères géométriques. Ce rapport, mesuré à basse température, montre que la stéréochimie prédominante (stéréospécificité 74% et 87% respectivement) des réactions 1 et 2 est l'inversion de la configuration du silicium.

Réaction 3. Réactif: 2 g (13.86 mmol) de diméthyl-1,2 méthoxy-1 silacyclopentane (*Z/E* 35/65) [10]. RMN (1H , 90 MHz, CH_2Cl_2) à $-65^\circ C$, milieu réactionnel: $SiCH_3$, δ 0.32 et 0.36 ppm (singulets, int. rel. 65/35). Le solvant est chassé et le sulfate de méthyle et de diméthyl-1,2 silacyclopentyle (IX) distillé (2.27 g). Rdt. 73%. Eb. $103-107^\circ C/0.5$ mmHg. RMN (1H , 90 MHz, $CDCl_3$): $SiCH_3$, δ 0.47 et 0.50 ppm (singulets, int. rel. 65/35, 3 protons); CH_3O , δ 3.87 ppm (singulet, 3 protons); (^{13}C , 15.08 MHz, C_6D_6): $SiCH_3$, δ -3.0 et -4.7 ppm (le signal le plus intense est à champ fort).

Le rapport IX-*Z/E* mesuré à basse température montre que la réaction a lieu avec rétention de la configuration du silicium (100% de stéréospécificité). On n'a pas remarqué d'épimérisation du composé IX après réchauffement du milieu réactionnel ou après distillation.

Réaction 4. Réactif: 2 g (12.63 mmol) de diméthyl-1,2 éthoxy-1 silacyclopentane (*Z/E* 30/70) [10]. L'analyse par RMN (90 MHz) du milieu réactionnel ne permet pas de distinguer nettement les deux singulets $SiCH_3$ (massif mal résolu à δ 0.34 ppm) à $-65^\circ C$; à température ambiante, ces singulets sont différenciés à δ 0.31 et 0.36 ppm (int. rel. 68/32). Le solvant est chassé et le sulfate d'éthyle et de diméthyl-1,2 silacyclopentyle (X) distillé (2.29 g). Rdt. 76%. Eb. $105-110^\circ C/0.25$ mmHg. RMN (1H , 90 MHz, $CDCl_3$): $SiCH_3$, δ 0.49 et 0.54 ppm (singulets, int. rel. 65/35, 3 protons); groupement éthoxy, CH_2O , δ 4.33 ppm (quadruplet) et CH_3 , δ 1.45 ppm (triplet); (^{13}C , 15.08 MHz, C_6D_6): $SiCH_3$, δ -3.0 et -4.6 ppm (le signal le plus intense est à champ fort).

Le rapport X-*Z/E* mesuré à température ambiante indiquerait une rétention de configuration du silicium au cours de cette réaction.

Réaction 5. Réactif: 1 g (6.37 mmol) de diméthyl-1,2 diméthylamino-1 silacyclopentane (*Z/E* 35/65) [10]. RMN (1H , 90 MHz, CH_2Cl_2) à $-65^\circ C$, milieu réactionnel: on caractérise essentiellement le composé de départ IV, $SiCH_3$, δ 0.07 et 0.11 ppm (singulets, int. rel. 65/35). La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 1 h. puis concentrée sous vide. On recueille, après distillation, le silacyclopentane IV de départ (0.7 g). RMN (1H , 90 MHz, $CDCl_3$): $SiCH_3$, δ 0.11 et 0.14 ppm (singulets, int. rel. 65/35) [10]. Le résidu (0.5 g) est analysé par RMN (1H , 90 MHz, $CDCl_3$): $SiCH_3$, δ 0.44 et 0.50 ppm (singulets, int. rel. 62/38); $N(CH_3)_2$, δ 3.04 ppm (singulet). Ces signaux de résonance protonique sont attribués aux isomères géométriques du diméthylamido-sulfate de diméthyl-1,2 silacyclopentyle (XI-*Z/E* 38/62).

Ce rapport d'isomères, quoique mesuré après réchauffement de la réaction,

pourrait correspondre à une rétention de la configuration du silicium au cours de la réaction 5. En faveur de cette hypothèse, il faut noter que les sulfates IX et X n'ont pas subi d'épimérisation notable après distillation.

Réaction 6. Réactif: 2 g (15.35 mmol) de diméthyl-1,3 méthoxy-1 silacyclobutane (*Z/E* 65/35) [11a]. RMN (^1H , 90 HMz, CH_2Cl_2) à -65°C , milieu réactionnel: SiCH_3 , δ 0.47 et 0.53 ppm (singulets, int. égale). Le solvant est chassé et le sulfate de méthyle et de diméthyl-1,3 silacyclobutyle (XII) distillé (2.75 g). Rdt. 85%. Eb. $76-79^\circ\text{C}/0.07$ mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ 0.57 et 0.63 ppm (singulets, int. égale); CH_3O , δ 3.95 ppm (singulet).

Réaction 7. Réactif: 2 g (13.95 mmol) de diméthyl-1,3 diéthylamino-1 silacyclobutane (*Z/E* 70/30) [11a]. RMN (^1H , 90 MHz, CH_2Cl_2) à -65°C , milieu réactionnel: SiCH_3 , δ 0.45 et 0.51 ppm (singulets, int. égale). Le diéthylamido-sulfate de diméthyl-1,3 silacyclobutyle (XIII) est purifié par distillation (2.18 g). Rdt. 70%. Eb. $86-88^\circ\text{C}/0.04$ mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ 0.39 et 0.45 ppm (singulets, int. égale); CH_2N , δ 3.15 ppm (quadruplet); $\text{CH}_3-\text{C}-\text{N}$, δ 1.0 (triplet).

Les rapports XI-*Z/E* et XII-*Z/E* 50/50 mesurés à basse température montrent que les réactions de sulfonation 6 et 7 ne sont pas stéréospécifiques.

Réaction 8. Réactifs: 2 g (12.79 mmol) de diméthyl-1,2 n-butyl-1 silacyclobutane (*Z/E* 80/20) [11b]. RMN (^1H , 90 MHz, CH_2Cl_2) à -65°C , milieu réactionnel: SiCH_3 , δ 0.17 et 0.23 ppm (singulets 35/65); à température ambiante (avant distillation) ces singulets sont d'intensités presque égales (47/53). La diméthyl-2,4 n-butyl-4 sila-4 butanesultone-1,4 (XIV) est distillée (2.45 g). Rdt. 81%. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): SiCH_3 , δ 0.33 et 0.41 ppm (singulets d'intensités égales); CH_2-S , δ 5-3.2 ppm (massif). IR (film liquide): SO_2 , ν_{as} 1350 et ν_{s} 1170 cm^{-1} .

Le rapport des isomères géométriques de la silasultone XIV, mesuré à basse température, montre que la réaction de sulfonation est essentiellement stéréospécifique (75%). Une épimérisation de ce composé intervient lorsque la solution est réchauffée.

Bibliographie

- (a) J. Dubac et P. Mazerolles, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 267 (1968) 411; (b) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C.W. Fong et W.H. Atwell, J. Organometal. Chem., 25 (1970) C20; id., ibid., 34 (1972) 17.
- (a) J. Dubac et P. Mazerolles, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 3608; (b) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joly, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 367.
- J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres et M. Joly, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 275 (1972) 1049.
- (a) R. Bott, C. Eaborn et T. Hashimoto, J. Organometal. Chem., 2 (1965) 442; (b) C. Eaborn et R.W. Bott, in A.G. MacDiarmid (Ed.), Organometallic Compounds of Group IV Elements, Vol. 1, Part I, M. Dekker Inc., New York, 1968.
- (a) H. Schmidbaur, L. Sechser et M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 77; (b) id., Chem. Ber., 102 (1969) 376.
- M. Schmidt et H. Schmidbaur, Chem. Ber., 93 (1960) 878; id., ibid., 94 (1961) 2446; id., ibid., 95 (1962) 47; id., Angew. Chem., 70 (1958) 469 et 657.
- R. Appel et R. Frechen, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 125.
- R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 263 (1966) 243; R. Calas et P. Bourgeois, ibid., 268 (1969) 1525; id., J. Organometal. Chem., 22 (1970) 89; P. Bourgeois, R. Calas et G. Merault, ibid., 141 (1977) 23.
- (a) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, J. Organometal. Chem., 128 (1977) C18; (b) id., ibid., 128 (1977) C21.

- 10 (a) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593; (b) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 11 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 525; id., *Tetrahedron*, 30 (1974) 749; (b) id., *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3495; id., *Tetrahedron*, 30 (1974) 759.
- 12 B.V. Smith, *Org. React. Mech.*, (1974) 269.
- 13 W. Kitching et C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 281.
- 14 D.I. Legge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2086.
- 15 J. Dubac, G. Manuel et P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 271 (1970) 465.
- 16 E.E. Gilbert, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 850.
- 17 C. Eaborn, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 43.
- 18 M. Gielen, *Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, Grenoble 1976; L'actualité chimique*, 9 (1976) 6.
- 19 F.R. Jensen et D.D. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4048.
- 20 M.H. Abraham et P.L. Grellier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 8 (1973) 1132.
- 21 M.H. Abraham et J.A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 11.
- 22 S. Boué, M. Gielen et J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 443, 461, et 481.
- 23 W.P. Neuman, *The Organic Chemistry of Tin*, Interscience, New York, 1970.
- 24 D.J. Peterson et M.D. Robbins, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 2135.
- 25 J.Y. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3237.
- 26 (a) L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965; (b) R.H. Prince, *Nucleophilic displacement at some Main Group elements*, M.T.P., *Inorg. Chem.*, Ser. One, Vol. 9, 1972, p. 37.
- 27 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 28 J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 271.
- 29 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et F. Piau, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C69.
- 30 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1534.
- 31 R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1; id., *ibid.*, 65 (1974) C39.
- 32 J. Dubac, P. Mazerolles et J. Cavezzan, *Travaux en cours*.
- 33 R.E. Boar, *Org. React. Mech.*, (1974) 377 (p. 390).
- 34 A. Rahm et M. Pereyre, *Second Int. Conf. Organometal. Coordination Chem. of Germanium Tin and Lead*, Nottingham, 1977.