

Journal of Organometallic Chemistry, 266 (1984) 123–138
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

METALLATION DES CHLOROSILANES PAR LES TRIALKYLSTANNYLANIONS

JEAN-PAUL QUINTARD, GILLES DUMARTIN,

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Etain, associé au CNRS, LA 35, Université de Bordeaux I, 33405-Talence Cedex (France)

CHRISTIAN GUERIN,

Laboratoire des Organométalliques, associé au CNRS, LA 354, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier Cedex (France)

JACQUES DUBAC et ANDRÉ LAPORTERIE

Laboratoire des Organométalliques, ERA 829, Université Paul-Sabatier, 31077-Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 29 juillet 1983)

Summary

The stereochemistry of chlorosilane metallation by stannyl anions of the sila-cyclopentane series has been studied. Poor stereoselectivity is often observed for this reaction and the expected stannylsilanes are usually contaminated with products of side reactions.

Concerning the mechanisms implied in the stannylation reaction, we consider that a reasonable interpretation of the experimental facts is the possibility of two competing processes: nucleophilic S_N2 substitution (inversion at Si) and halogen-metal exchange (which implies retention or epimerization at the Si atom).

Résumé

La stéréochimie de métallation des chlorosilanes par les stannylanions a été examinée en série silacyclopentanique. Les résultats enregistrés font apparaître des réactions le plus souvent peu sélectives conduisant de surcroît à des produits secondaires.

L'ensemble des résultats relatifs à la réaction de stannylation s'interprète en considérant l'intervention de deux mécanismes: substitution nucléophile S_N2 (avec inversion de configuration de l'atome de silicium) et échange halogène-métal (entraînant soit une rétention de configuration soit une épimérisation au niveau de l'atome de silicium).

Introduction

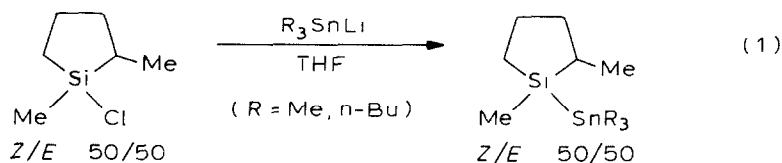
Les halogénures de la colonne IVB sont connus pour donner des produits de substitution avec les stannylanions [1], mais malheureusement, l'intervention de processus concurrents limite souvent les rendements en produits de substitution. Afin de mieux appréhender le problème, nous avons donc choisi d'examiner l'influence des conditions opératoires ainsi que du mode de préparation et de la nature du stannylanion en nous intéressant au cas des chlorosilanes.

Les réactions de ces composés avec le tributylstannyllithium ou le chlorure de tributylstannylmagnésium sont décrites dans la littérature depuis longtemps déjà [2,3], mais si l'interprétation la plus simple du couplage peut être a priori une substitution S_N2 avec inversion de configuration au niveau de l'atome de silicium, certains faits expérimentaux sont peu conformes à ce processus. C'est ainsi qu'en série silacyclobutanique, l'obtention d'un produit de substitution triméthylstannique et la non obtention de son homologue triphénylstannique apparaissent surprenantes [4] bien que de tels squelettes soient connus pour favoriser les rétentions de configuration au niveau de l'atome de silicium [5,6].

Nous avons donc choisi d'étudier ces réactions de stannylation sur des modèles moins tendus, à savoir les chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes qui ne favorisent pas abusivement les rétentions de configuration au détriment des inversions [6]. Ces modèles présentent alors l'avantage de nous fournir au-delà des bilans chimiques une information stéréochimique susceptible d'apporter quelques éclaircissements sur les mécanismes réactionnels mis en jeu.

I. Identification des trialkylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes diastéréoisomères

Traité par le triméthylstannyllithium ou le tributylstannyllithium, le mélange des chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes (*Z/E* 50/50) conduit aux deux stannylsilanes attendus selon l'éq. 1

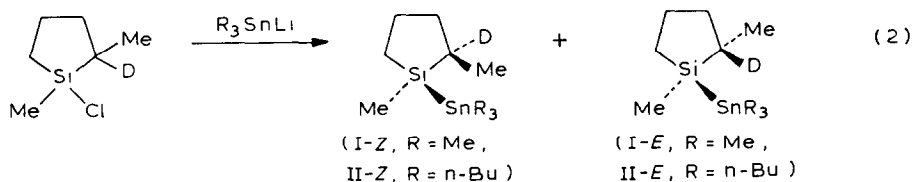


L'attribution des configurations *Z* et *E* de ces trialkylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes peut a priori être effectuée en RMN du proton ou du ^{13}C [6]. Toutefois, afin de simplifier l'étude (problème de purification des échantillons), nous avons préféré opérer en utilisant la RMN des hétéroéléments impliqués dans ces réactions, en particulier la RMN de ^{119}Sn .

On sait en effet que $^3J(\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-\text{D})$ varie selon une relation de type Karplus [7] au même titre que $^3J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ [8] ou que $^3J(\text{H}-\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ [9], l'introduction de l'atome de silicium provoquant dans ce dernier cas une diminution globale des constantes de couplage par rapport à ce qui est observé en série purement hydrocarbonée.

Il apparaît donc raisonnable d'attendre pour $^3J(\text{Sn}-\text{Si}-\text{C}-\text{D})$ une variation angulaire de même type, c'est pourquoi nous avons synthétisé des chloro-1 deutério-2

diméthyl-1,2 silacyclopentanes auxquels nous avons fait subir une stannylation (éq. 2).



Les métallacyclopentanes présentant des conformations préférentielles demi-chaîse [10], les trialkylstannyl-1 deutério-2 diméthyl-1,2 silacyclopentanes se présentent dans les conformation privilégiées suivantes (Schéma 1).

Il s'en suit que dans l'isomère *E*, les deux conformations privilégiées présentent un angle dièdre $\theta = 60^\circ$, alors que dans l'isomère *Z*, on a un équilibre entre une conformation présentant un angle dièdre de 60° et une conformation présentant un angle dièdre de 180° . De ce fait, la constante de couplage $^3J(\text{SnD})$ observée en RMN de ^{119}Sn doit être plus petite pour le dérivé de configuration *E* que pour le dérivé de configuration *Z*, et ce, quel que soit le résultat de la compétition entre préférence équatoriale des méthyles et interactions gauches entre substituants.

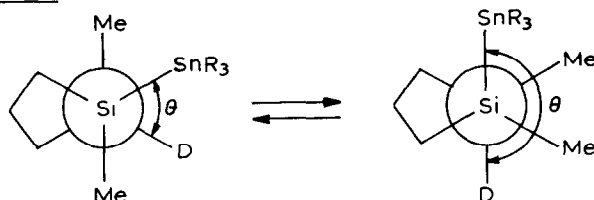
En série méthylée, on attribue donc à I-Z le signal apparaissant à -125.6 ppm ($^3J(\text{SnD})$ 4.25 Hz) et à I-E le signal apparaissant à -123.2 ppm ($^3J(\text{SnD})$ 2.8 Hz) (Fig. 1).

De même, en série butylée, le signal apparaissant à -116.4 ppm ($^3J(\text{SnD})$ 3.9 Hz) est attribué à II-Z alors que celui apparaissant à -115.7 ppm ($^3J(\text{SnD})$ 2.3 Hz) est attribué à II-E.

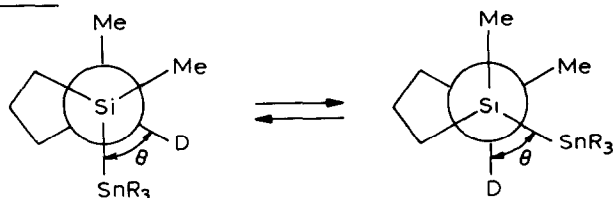
On notera que dans les deux cas, l'isomère *Z* résonne à plus basse fréquence que l'isomère *E*, ce qui pourrait être attribué à l'effet γ du groupement méthyle, toutefois, il est bien connu qu'il ne faut pas faire de généralisations hâtives dans ce

(Suite sur la p. 128)

isomère Z



isomère E



SCHEMA 1

TABLEAU 1

REACTIONS DES CHLORO-1 DIMÉTHYL-1.2 SILACYCLOPENTANES AVEC LES STANNYLANIONS

Essais	Stannylation préparation ^a /solvant	Conditions opératoires (d)	Chlorosilane <i>E/Z</i>	Stannylsilane Rdt (<i>E/Z</i>)	III + IV Rdt (III/IV)	Autres produits organostanniques identifiés
<i>Bu₃SnLi</i>						
1	Bu ₃ SnCl/Li, excès THF	N, 20°C	25/75	38% (55/45)	0%	Bu ₆ Sn ₂ (41%), Bu ₄ Sn (17%), Bu ₃ SnCl (4%)
2	Bu ₃ SnCl/Li, excès THF	N; 20°C	50/50	18% (55/45)	6% (50/50)	Bu ₆ Sn ₂ (48%), Bu ₄ Sn (20%), Bu ₃ SnCl (3%)
3	Bu ₆ Sn ₂ /Li, excès THF	I; 20°C	35/65	22% (59/41)	2% (50/50)	Bu ₆ Sn ₂ (31%), Bu ₄ Sn (31%), Bu ₃ SnCl (10%)
4	Bu ₆ Sn ₂ /BuLi, THF	N; 20°C	25/75	36% (64/36)	4% (65/35)	Bu ₆ Sn ₂ (8%), Bu ₄ Sn (72%)
5	Bu ₆ Sn ₂ /BuLi, DME	N; 20°C	25/75	16% (42/58)	16% (72/28)	Bu ₄ Sn (84%)
<i>Bu₃SnK</i>						
6	Bu ₃ SnH/KH, THF	N; 0°C	35/65	23% (56/44)	traces	Bu ₆ Sn ₂ (72%), Bu ₄ Sn (4%)
7	Bu ₃ SnH/KH, THF	N; 0°C	25/75	21% (64/36)	11% (75/25)	Bu ₆ Sn ₂ (65%), Bu ₄ Sn (3%)
8	Bu ₃ SnH/KH, DME	N; 0°C	35/65	26% (62/38)	5% (60/40)	Bu ₆ Sn ₂ (56%), Bu ₄ Sn (14%)
9	Bu ₃ SnH/KH, DME	I; 0°C	35/65	16% (57/43)	18% (53/47)	Bu ₆ Sn ₂ (46%), Bu ₄ Sn (20%)
10	Bu ₃ SnH/KH, DME	N; 0°C	25/75	27% (57/43)	28% (49/51)	Bu ₆ Sn ₂ (30%), Bu ₄ Sn (15%)
11	Bu ₃ SnH/KH, DME	N; 40°C	50/50	18% (55/45)	20% (55/45)	Bu ₆ Sn ₂ (27%), Bu ₄ Sn (35%)

<i>Bu₃SnMgCl</i>						
12	Bu ₃ SnH/i-PrMgCl, éther ^b	N; 35°C 6 h	25/75	7% (71/29)	22% (60/40)	Bu ₆ Sn ₂ (36%), Bu ₄ Sn (26%), i-PrSnBu ₃ (6%)
13	Bu ₃ SnH/i-PrMgCl, éther ^c	N; 35°C 6 h	35/65	2% (66/34)	60% (50/50)	Bu ₆ Sn ₂ (18%), Bu ₄ Sn (1%), i-PrSnBu ₃ (9%), Bu ₃ SnCl (10%)
<i>Me₃SnLi</i>						
14	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, éther	N; 20°C	50/50	66% (52/48)	0%	Me ₆ Sn ₂ (4%), Me ₄ Sn (5%), Me ₃ SnBu (48%), Me ₂ SnBu ₂ (4%)
15	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, éther	I: 20°C	37/63	24% (53/47)	0%	Me ₆ Sn ₂ (6%), Me ₄ Sn (3%), Me ₃ SnBu (49%), Me ₂ SnBu ₂ (5%), BuSnMe ₂ SnMe ₃ (3%)
16	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, THF	N; 20°C	50/50	88% (54/46)	0%	BuSnMe ₃ (44%), Bu ₂ SnMe ₂ (11%)
17	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, THF	I; 20°C	37/63	25% (35/65)	0%	BuSnMe ₃ (41%), Bu ₂ SnMe ₂ (13%), Me ₆ Sn ₂ (2%)
18	Me ₃ SnBr/Li, excès THF	I; 20°C	67/33	54% (46/54)	0%	Me ₆ Sn ₂ (38%), Me ₄ Sn (2%)
19	Me ₃ SnBr/Li, excès THF	I; 20°C	44/56	52% (47/53)	0%	Me ₆ Sn ₂ (44%), Me ₄ Sn (2%)
20	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, DME	N; 20°C	25/75	72% (70/30)	9% (57/43)	Me ₆ Sn ₂ (10%), BuSnMe ₃ (40%)
21	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, DME	I; 20°C	63/37	20% (52/48)	0%	Me ₆ Sn ₂ (58%), BuSnMe ₃ (25%)
22	Me ₆ Sn ₂ /BuLi, DME	I; 20°C	42/58	16% (55/45)	0%	Me ₆ Sn ₂ (60%), BuSnMe ₃ (28%)

^a Ces méthodes de préparation utilisées sont celles décrites dans la littérature [2,12,13,14]. ^b Bu₃SnMgCl est préparé à la lumière en utilisant une lampe électrique pour porter l'éther à ébullition. ^c Bu₃SnMgCl est préparé à l'obscurité. ^d N = addition du stannylanion sur le chlorosilane; I = addition inverse.

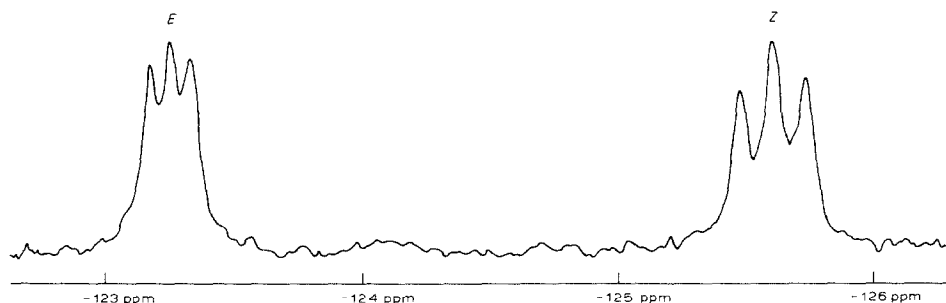


Fig. 1. Spectre RMN ^{119}Sn à 33.54 MHz des deutério-2 diméthyl-1,2 triméthylstannyl-1 silacyclopentanes diastéréoisomères (solvant C_6D_6).

domaine en RMN de ^{119}Sn , le déplacement chimique étant un critère peu fiable pour différencier des isomères lorsqu'on change la nature des substituants alkyles sur le groupe trialkylstannyle [7,11].

Il convient par ailleurs de noter que l'identification ainsi réalisée est corroborée par le déplacement chimique du méthyle en RMN de ^{13}C pour II-*E* et II-*Z* (effet γ du méthyle [6]. Cf. partie expérimentale).

II. Bilans réactionnels

Les réactions ayant conduit aux trialkylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes sont rapportées dans le Tableau 1. Sauf mention contraire, les réactions sont effectuées sur des quantités stoechiométriques de stannylanion et de chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (la proportion d'isomères *Z* et *E* étant mentionnée dans le Tableau 1). Les essais sont effectués en essayant d'examiner l'influence du cation (Li^+ , K^+ ou ClMg^+), du solvant, du sens d'addition des réactifs et du mode de préparation du stannylanion. Pour ce dernier point, nous avons utilisé les méthodes les plus courantes d'obtention de ces réactifs dans les solvants où les rendements en stannylanions sont habituellement les meilleurs; à savoir, le diméthoxyéthane (DME), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éther diéthylique.

Les trialkylstannyllithiums sont préparés soit par la méthode de Tamborski en partant selon le cas, de chlorure de tributylétain, d'hexabutyldiétain ou de bromure de triméthylétain que l'on traite par un excès de lithium dans le THF [2], soit par la méthode de Still faisant intervenir le clivage d'hexabutyldiétain ou d'hexaméthyl-diétain par le butyllithium dans le THF, l'éther ou le DME [12].

Le tributylstannylpotassium est obtenu dans le THF ou le DME par la méthode de Corriu et Guérin, faisant intervenir la réaction de l'hydruure de potassium avec l'hydruure de tributylétain [13].

Enfin, le chlorure de tributylstannylmagnésium est synthétisé dans l'éther par addition du chlorure d'isopropylmagnésium à l'hydruure de tributylétain [14].

Il convient de noter qu'un certain nombre d'essais n'ont pas conduit aux stannylsilanes attendus bien que de toute évidence, les stannylanions aient été synthétisés (ceci intervient notamment avec des solvants basiques tels que le HMPT). De surcroît, dans les réactions nous ayant conduit à des trialkylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes, l'analyse des mélanges réactionnels en RMN de ^{119}Sn ou en

couplage CPV-masse montre l'existence d'un certain nombre d'autres produits organostanniques. Dans tous les cas, on observe de l'hexaalkyldiétain et du tétraalkylétain en plus du butyltrialkylétain normalement formé lorsqu'on prépare le stannylanion par la méthode de Still ou des faibles quantités d'isopropyltributylétain régulièrement observées dans la synthèse du chlorure de tributylstannylmagnésium. De plus, dans certains cas (essais 3 et 13), on note la présence de faibles quantités de chlorure de tributylétain alors que ce réactif n'était pas mis en jeu dans la préparation du stannylanion.

Enfin comme nous l'avons mentionné dans le Tableau 1, on note dans certains cas, la présence, en quantité importante, de deux composés organostanniques III et IV présentant des résonances respectivement à +80.1 ppm et +79.5 ppm en série tributylstannique et à +107.9 ppm et +107.4 ppm en série triméthylstannique dont la nature et l'origine seront discutées ultérieurement (cf. réactions concurrentes).

Au niveau des composés organosiliciés, outre les composés I et II ainsi que III et IV qui en plus de l'atome d'étain contiennent un atome de silicium, nous avons identifié l'oxyde de bis(diméthyl-1,2 silacyclopentyle) et le disilane correspondant (cf. partie expérimentale).

III. Obtention des trialkylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes: éléments de discussion

Dans la réaction de stannylation des chlorosilanes les rendements enregistrés en série triméthylstannique sont souvent supérieurs à ceux enregistrés en série tributylstannique. De plus il semble que l'encombrement relatif de l'atome de silicium associé à la tension du cycle silacyclopentanique provoque une diminution des rendements par rapport à ce qui est observé en série acyclique (des rendements respectifs de 78 et 68% en produit de substitution avaient été observés lors de la condensation de Bu_3SnLi sur Me_3SiCl [2] et de Bu_3SnMgCl sur Me_2HSiCl [3]).

Dans le même ordre d'idée, en série silacyclobutanique, la condensation des anions de la colonne IVB sur le chloro-1 silacyclobutane s'avère difficile: Lappert et collaborateurs n'obtiennent en effet que des rendements compris entre 0 et 15% (selon les conditions opératoires) lors de la réaction du triphénylsilyllithium sur ce chlorosilacyclobutane. En revanche ils observent un rendement correct avec le triphénylgermyllithium (55%) de même qu'avec le triméthylstannylolithium (53%) alors que le triphénylstannylolithium ne réagit pas [4].

L'examen des bilans stéréochimiques fait apparaître des tendances diverses; c'est ainsi que pour un même stannylanion on peut enregistrer des résultats parfois très différents avec de faibles modifications des conditions expérimentales. De façon très schématique on peut noter les faits suivants:

1. Les trialkylstannylolithiums préparés dans le THF à partir d'halogénures organostanniques selon Tamborski donnent un même mélange de stannylsilanes quelle que soit la composition isomérique du chlorosilane.

2. Les trialkylstannylolithiums préparés à partir d'hexaalkyldiétains selon Tamborski ou selon Still donnent des résultats extrêmement fluctuants pouvant aller d'une inversion préférentielle (essais 3, 4, 20) à une rétention préférentielle (essais 5 et 17) au niveau de l'atome de silicium.

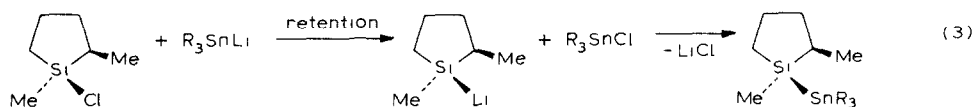
3. Le trialkylstannylpotassium conduit aux stannylsilanes avec une très faible préférence pour l'inversion de configuration lorsque cette préférence existe.

4. Le chlorure de tributylstannylmagnésium est le seul réactif à présenter une préférence très marquée pour l'inversion de configuration, malheureusement les rendements enregistrés sont alors particulièrement faibles.

Les variations stéréochimiques mettent une fois de plus en évidence le caractère "capricieux" des réactions impliquant les stannylanions, car si a posteriori il nous est toujours possible de proposer des interprétations pour justifier les bilans stéréochimiques, la prévision de ces bilans en fonction des conditions expérimentales s'avère pour l'instant impossible.

Dans le cas qui nous concerne, il ne fait aucun doute que des facteurs expérimentaux influent sur le cours de la réaction (nature du stannylanion, solvant, espèces chimiques formées lors de la préparation, sens d'addition des réactifs, etc.) toutefois, dans l'état actuel de nos travaux, il n'est pas possible de définir l'incidence réelle de ces divers paramètres et ce d'autant plus que dans un solvant basique les espèces anioniques sont susceptibles de cliver la liaison Si-Sn [15] et par conséquent de perturber le bilan stéréochimique.

Si l'obtention de stannylsilanes avec inversion de configuration au niveau de l'atome de silicium intervient dans quelques cas de façon prépondérante (essais No. 4, 7, 8, 12, 13 et 20), ce qui peut se justifier par un processus S_N2 classique, il est clair qu'excepté peut-être les essais No. 12 et 13 ce processus n'est pas unique. En effet les essais No. 5 et 17 font apparaître préférentiellement une rétention au niveau de l'atome de silicium. Un tel résultat pourrait être justifié par un échange halogène-métal s'effectuant initialement avec une rétention de configuration sur le silicium [16] (eq. 3).



Il convient de remarquer qu'un tel échange a déjà été proposé pour la réaction de triorganogermyllithiums chiraux avec les dérivés halogénés [16c]; toutefois, dans le cas qui nous préoccupe les espèces anioniques obtenues sont alors des silylanions. Ces espèces sont bien connues pour leur aptitude à donner des transferts monoélectroniques lorsqu'elles sont opposées à des dérivés halogénés [17], cette propriété pouvant être à l'origine d'une relative instabilité configurationnelle au niveau de l'atome de silicium entraînant son épimérisation.

Un tel processus conduirait donc aux stannylsilanes soit avec rétention, soit avec épimérisation, et les sous-produits en seraient l'hexaalkyldiétain et le disilane (produits que nous avons effectivement observés).

Bien que les stannylanions soient susceptibles de réagir également par transfert monoélectronique [1,18-23], leur aptitude à réagir ainsi est inférieure à celle des silylanions [17,24], et par ailleurs les potentiels de réduction des chlorosilanes sont supérieurs à ceux des chlorostannanes [25,26], ceci nous amène à préférer l'échange halogène-métal dans la phase initiale de la réaction *.

Ces quelques résultats montrent la difficulté de rationalisation de la chimie des

* Notons que les produits secondaires observés ne permettent pas de faire un choix car les mêmes composés sont attendus dans le cas d'un transfert monoélectronique à partir du stannylanion comme dans celui d'un échange halogène-métal.

stannylanions. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le passé [1,19], de nombreux faits expérimentaux, tout comme les espèces chimiques dérivant du stannylanion initial sont susceptibles de perturber le cours des réactions. Ces problèmes ont été évoqués récemment par d'autres groupes qui ont étudié la nature des espèces chimiques contenues dans les solutions de trialkylstannyllithium [27,28] et l'influence des conditions expérimentales sur les bilans réactionnels [21,24,29].

Dans ces conditions, et bien que le triméthylstannylsodium semble donner moins de produits parasites que les trialkylstannyllithiums, la formulation d'un nouveau concept de substitution nucléophile (inversion de configuration dans un processus radicalaire) fondé sur la réactivité des stannylanions apparaît risquée dès lors qu'il y a eu modification du moindre paramètre expérimental [30,31].

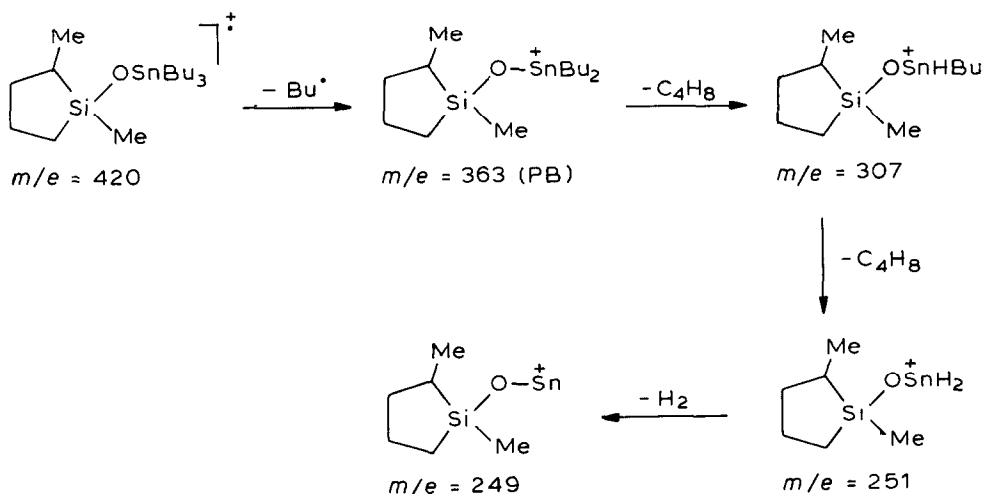
IV. Réactions concurrentes

Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence d'hexabutyldiétain, de chlorure de tributylétain et de disilane est logique dans la mesure où l'on accepte les mécanismes proposés pour la réaction de stannylation. En conséquence, nous nous bornerons ici à examiner le problème posé par la présence des composés III et IV.

L'enregistrement du spectre de masse des composés obtenus dans l'essai No. 13 (après élimination des solvants sous vide) en faisant varier la température de source de 100 à 300°C permet de distinguer les ions organostanniques présentant les masses $m/e = 420$, 363, 307, 251 et 249 pour l'isotope ^{120}Sn .

Cette série d'ions est attribuée à la fragmentation montrée sur le Schéma 2.

Cette analyse associée aux valeurs des déplacements chimiques observées en RMN de ^{119}Sn nous amène à identifier les composés III et IV aux deux tributylstannoxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes diastéréoisomères *. Les signaux observés



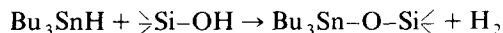
SCHEMA 2

* Le spectre RMN de ^{29}Si des produits obtenus dans l'essai 13 est compatible avec une telle attribution puisqu'il présente plusieurs signaux entre 15 et 28 ppm pouvant correspondre à un atome de silicium lié à un oxygène [33].

respectivement à +80.1 et +79.5 ppm en RMN de ^{119}Sn sont conformes à ce qui peut être attendu pour de telles structures puisque $\text{Bu}_3\text{SnOSiPh}_3$ et $\text{Bu}_3\text{SnOSiMe}_3$ donnent des absorptions respectivement à +89 et +71 ppm [32]. L'attribution des configurations *E* et *Z* n'est toutefois pas possible sur la base des seuls déplacements chimiques de III et IV.

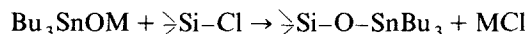
La formation de ces tributylstannoxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes (III et IV) pourrait s'interpréter par l'un des schémas ci-dessous:

1. Si lors de l'hydrolyse finale, une partie des réactifs n'a pas été consommée, on pourrait avoir:



Cette dernière réaction est décrite dans le cas des alcools lorsqu'on opère en présence d'agents basiques [34] et l'extrapolation au cas des silanols peut donc paraître raisonnable.

2. Dans la mesure où un échange halogène-métal intervient pour la réaction de métallation, une oxydation des silylanions [35] pourrait être également à l'origine des composés observés:



V. Conclusion

L'étude de la stéréochimie de métallation des chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes par les trialkylstannylanions a pu être réalisée grâce à la RMN de ^{119}Sn après avoir élaboré des chlorosilanes convenablement deutériés. Les résultats enregistrés font apparaître des processus réactionnels complexes conduisant aux produits de couplage le plus souvent de façon peu sélective, ceux-ci étant par ailleurs souillés par de l'hexaalkyldiétain, voire du disilane ou des trialkylstannoxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes diastéréoisomères. Nous avons tenté de justifier l'origine de tous ces produits et avons interprété la stannylation des chlorosilanes impliqués dans ces réactions par la contribution d'au moins deux mécanismes: la substitution nucléophile S_N2 avec inversion de configuration sur le silicium et l'échange halogène-métal qui entraînerait une rétention ou une épimérisation au niveau de l'atome de silicium.

Partie expérimentale

1. Techniques générales

Les spectres RMN du proton sont enregistrés soit à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R12, soit à 90 MHz sur un appareil Varian EM 390.

Les spectres RMN du carbone-13 sont enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 à 15.08 MHz alors que ceux du silicium-29 et de l'étain-119 sont enregistrés sur un appareil Bruker WH 90 respectivement à 17.87 MHz et 33.54 MHz. Ces appareils qui fonctionnent en transformée de Fourier sont équipés de calculateurs Nicolet BNC 12 et les spectres sont enregistrés en solvant C_6D_6 .

Dans le cas de la RMN de ^{119}Sn qui nous a permis d'effectuer le dosage des produits stanniques, les enregistrements sont effectués selon la technique "gated decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" afin de supprimer l'effet NOE [36]; la durée d'impulsion radiofréquence utilisée est de 7 μs (α 45°) et

le temps de répétition de 10 s. Les déplacements chimiques sont rapportés par rapport au tétraméthylétain utilisé en référence externe et exprimés négativement lorsqu'on se déplace vers les basses fréquences.

Les chromatographies en phase gazeuse sont effectuées sur un appareil Intersmat IGC 120 FL ou sur un appareil Girdel série 3000. Les analyses chromatographiques sont effectuées sur une colonne 10% SE 30 sur Chromosorb W aw. DMCS 100–120, $1/8'' \times 2$ m; débit $N_2 = 25$ ml/min.

Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil VG micromass 70–70 F, soit en introduction directe, soit en couplage chromatographique (le chromatographe utilisé est alors un appareil Pye Unicam série 204 équipé de la colonne précédente en utilisant l'hélium comme gaz vecteur). Tous les spectres de masse sont donnés en spectres monoisotopiques pour l'isotope 120 de l'étain, les abondances relatives des ions significatifs sont données entre parenthèses après chaque valeur de m/e .

2. Matières premières organostanniques

Les matières premières organostanniques nécessaires à la préparation des stannyl-anions sont soit des produits commerciaux (chlorure de tributylétain) soit des produits préparés par les méthodes conventionnelles:

L'hydruure de tributylétain est obtenu par réaction d'échange entre l'oxyde de tributylétain et un polymère à liaisons Si–H [37].

L'hexabutyl-diétain est préparé par élimination de méthanol entre le méthoxytributylétain et l'hydruure de tributylétain [38].

Le bromure de triméthylétain est synthétisé par redistribution de Kocheshkov entre le tétraméthylétain et le tétrabromoétain [39].

Enfin, l'hexaméthyl-diétain est obtenu par déshalogénéation du chlorure de triméthylétain par le sodium dans un mélange pentane/ammoniac [20a].

3. Matières premières organosiliciées

Les diméthyl-1,2 silacyclopentanes sont préparés par condensation du méthyl-dichlorosilane sur le dimagnésien du dibromo-1,4 pentane selon un mode opératoire précédemment décrit [40]. Les mélanges enrichis en l'un des isomères sont obtenus par distillation sur une colonne à bande tournante.

L'analyse chromatographique et RMN est conforme à ce qui a déjà été publié [40].

Les chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes ($Z/E \sim 50/50$) sont obtenus par condensation du méthyltrichlorosilane sur le dimagnésien du dibromo-1,4 pentane [40].

Les chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes de configuration préférentielle *Z* ou *E* sont obtenus par chloration des diméthyl-1,2 silacyclopentanes de configuration préférentielle *E* ou *Z* par le chlore moléculaire. Il est en effet connu que les hydrogénosilanes acycliques sont ainsi halogénés avec rétention de configuration [41].

On traite le diméthyl-1,2 silacyclopentane de configuration préférentielle *E* par du chlore dans CCl_4 à $0^\circ C$ et en dégazant constamment le milieu réactionnel par un courant d'argon. La réaction, rapide, est suivie en RMN du proton au niveau des signaux relatifs à Si–Me [40]. Elle conduit au chlorodiméthyl-1,2 silacyclopentane de configuration préférentielle *Z* qui est mis à réagir dès que le solvant a été éliminé sous vide. L'isomère de configuration préférentielle *E* est obtenu de façon analogue à

partir du diméthyl-1,2 silacyclopentane de configuration Z. Il convient de noter que ces chlorosilanes subissent beaucoup plus facilement que leurs homologues acycliques, une épimérisation, surtout dans le cas de l'isomère Z, ce qui interdit leur conservation sous forme enrichie [42].

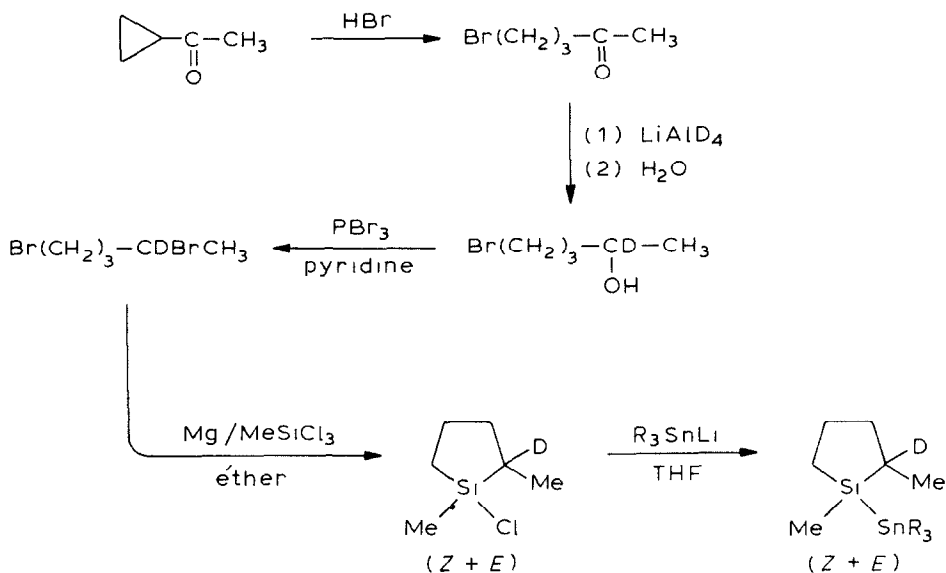
4. Synthèse des trialkylstannyl-1 deutério-2 diméthyl-1,2 silacyclopentanes

Ces composés sont préparés selon le schéma réactionnel 3.

Le mode opératoire conduisant au dibromo-2,5 deutério-2 pentane qui ne fait intervenir que des réactions classiques de la chimie organique, est le suivant: (a) On ajoute lentement 12 g de méthylcyclopropylcétone à 86 cm³ d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique à 66% de telle sorte que la température du milieu réactionnel n'excède pas 40°C. Une fois l'addition terminée, on maintient l'agitation pendant une heure avant d'ajouter de l'eau glacée et d'extraire à l'éther. Après les traitements d'usage de la phase étherée et l'élimination du solvant, on distille 13.6 g de bromo-5 pentanone-2 (Eb. 77°C/20 mmHg Rdt. 78%). RMN ¹H: δ 3.40 ppm (2H, triplet, *J* 7 Hz); δ 2.58 ppm (2H, triplet perturbé); δ 2.09 ppm (3H, singulet); δ 2.04 ppm (2H, multiplet).

(b) On ajoute progressivement 1.25 g de LiAlD₄ à 13.2 g de bromo-5 pentanone-2 dissous dans 50 cm³ d'éther. Après une heure de réaction à température ambiante, on hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium et extrait l'alcool synthétisé. Après traitements d'usage, on distille ainsi 11.6 g de bromo-5 deutério-2-pentanol-2 (Eb. 90°C/20 mmHg. Rdt. 88%). RMN ¹H: δ 3.40 ppm, (2H, triplet, *J* 6.5 Hz); δ 1.20 ppm (3H, singulet); δ 1.3 à 2.3 ppm (4H, massif complexe); δ ~ 9 ppm (proton hydroxyle très déblindé en raison d'une tendance à la débromhydratation).

(c) A 0°C, on ajoute lentement 7.3 g de tribromure de phosphore à un mélange constitué de 11.4 g de bromo-5 deutério-2 pentanol-2 et de 2 g de pyridine. On laisse



SCHEMA 3

revenir le mélange à température ambiante en 2 heures et on distille directement le mélange réactionnel. Le distillat ainsi récupéré est lavé à l'eau, extrait à l'éther et séché. On distille alors le dibromo-2,5 deutério-2 pentane (Eb. 80°C/2 mmHg, Rdt 55%). RMN ^1H : δ 3.38 ppm (2H, triplet très perturbé); δ 1.8 à 2.35 ppm (4H, massif complexe); δ 1.72 ppm (3H, singulet).

Les chloro-1 deutério-2 diméthyl-1,2 silacyclopentanes sont alors synthétisés par la même méthode que leurs homologues hydrogénés [40] et la stannylation est réalisée par addition du triméthylstannylolithium ou du tributylstannylolithium préparés dans le THF à partir des halogénures organostanniques correspondants par la méthode de Tamborski [2]. Les stannylsilanes deutériés ont été isolés avec des rendements globaux de 12% en série méthylée I-Z + I-E et de 26% en série butylée (II-Z + II-E). Leurs caractéristiques RMN ^{119}Sn qui permettent de différencier les isomères Z et E sont données en partie théorique, le déplacement chimique étant inchangé (à l'erreur de mesure près) par rapport aux homologues hydrogénés dont l'identité avait été déterminée par d'autres voies (cf. plus loin).

5. Réactions de stannylation des chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes

D'une façon générale, ces réactions sont effectuées sous atmosphère inerte en partant de deux millimoles de chacun des réactifs. Les deux millimoles de stannylation sont préparées dans 15 cm³ du solvant choisi et le chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (0.3 g) est dissous dans 5 cm³ du même solvant. Les conditions opératoires (solvant, nature du stannylation, sens d'addition, température, etc.) sont mentionnées dans le Tableau 1. Le DME et le THF sont distillés immédiatement avant usage respectivement sur CaH₂ et LiAlH₄. L'éther, quant à lui, est séché sur sodium.

6. Identification et dosage des produits de réaction

Ces opérations sont effectuées après hydrolyse et extraction des mélanges réactionnels, les solvants étant ensuite éliminés sous vide après séchage.

(a) Trialkylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes

Les déplacements chimiques de ^{119}Sn compris entre -115 et -126 ppm observés pour ces composés, sont conformes à ce qui pouvait être attendu pour des composés comportant une liaison Sn-Si [43,44], toutefois, l'identité de ces composés (à la géométrie près) n'a été parfaitement établie que grâce au couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (colonne 10% SE 30, θ 150°C pour I-Z et I-E; θ 215°C pour II-Z et II-E).

Triméthylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes. RMN ^{119}Sn : δ (I-Z) -125.6 ppm; δ (I-E) -123.2 ppm. Spectre de masse (I-Z + I-E): Fragments organostanniques: m/e = 278 (M^+ ; 5); 263 (60); 165 (6); 150 (34); 135 (86); 120 (11). Fragments non organostanniques: m/e = 113 (92); 99 (12); 85 (96); 73 (22); 59 (100); 45 (22); 43 (27).

Tributylstannyl-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes. RMN ^{119}Sn : δ (II-Z) -116.4 ppm; δ (II-E) -115.7 ppm. RMN ^{29}Si : (l'attribution des signaux relatifs à II-Z et II-E est effectuée par comparaison des intensités observées en RMN de ^{29}Si et RMN de ^{119}Sn): δ (II-Z) +11.2 ppm et δ (II-E) +3.2 ppm. RMN ^{13}C : les spectres sont conformes à ce qui peut être attendu avec en particulier un signal caractéristique pour SiCH₃ dans chaque isomère (effet γ du méthyle) [6]: δ (II-Z) +0.2 ppm; δ

(II-E) -3.6 ppm. Spectre de masse (II-Z + II-E): Fragments organostanniques: $m/e = 347$ (48); 291 (73); 235 (60); 177 (100); 121 (36); 120 (15). Fragments non organostanniques: $m/e = 113$ (30); 85 (61); 59 (60).

(b) *Produits organostanniques normalement attendus*

Hexaméthyl-diétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 109$ ppm ($^1J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ 4200 Hz). Hexabutyl-diétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 83$ ppm ($^1J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ 2580 Hz.). Butyltriméthylétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 0.6$ ppm. Dibutyldiméthylétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 2.1$ ppm. Tétrabutylétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 12$ ppm. Tétraméthylétain: $\delta(^{119}\text{Sn})$ 0 ppm. Isopropyltributylétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) - 10.4$ ppm. Chlorure de tributylétain: $\delta(^{119}\text{Sn}) + 146.5$ ppm (signal élargi).

Tous ces déplacements chimiques étaient déjà connus [43,45], de plus, la spectrométrie de masse (soit en couplage chromatographique, soit en introduction directe) confirme l'identité de ces composés.

(c) *Trialkylstannoxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes*

Ces composés n'ont été identifiés de façon certaine qu'en série butylée, mais l'analogie des spectres RMN ^{119}Sn (deux signaux distants de moins d'1 ppm près de $+80$ ou de $+107$ ppm, cf. partie théorique) suggère fortement des structures homologues.

Il ne nous a pas été possible de chromatographier ces composés qui se décomposent lorsqu'on tente de les volatiliser sous pression atmosphérique. Toutefois en opérant en introduction directe avec programmation de la température de source, on constate que le mélange réactionnel issu de l'essai No. 13 donne d'abord naissance aux ions dérivant du tétrabutylétain et de l'isopropyltributylétain (ions $m/e = 291$ et 277 ainsi que leurs fragments) ainsi qu'à ceux dérivant du chlorure de tributylétain (pour ^{120}Sn et ^{35}Cl : $m/e = 269$ (100); 213 (18); 155 (20)). Lorsque l'abondance de ces ions diminue on voit alors apparaître le spectre des tributylstannoxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentanes: $m/e = 420$ (M^+ ; 5); 363 (100); 307 (35); 293 (20); 251 (8); 249 (12); 121 (10).

L'identité de ces composés est également supportée par le spectre infrarouge qui présente une bande large autour de 990 cm^{-1} ainsi que par la réactivité (obtention de Bu_4Sn par addition de BuMgCl).

(d) *Produits organosiliciés non stanniques*

Ces composés ont été mis en évidence par couplage CPV/masse, les conditions opératoires utilisées (phase stationnaire SE 30) ne nous permettent pas de séparer les différents isomères du bis(diméthyl-1,2 silacyclopentyle) ou de son oxyde, mais il est vraisemblable que les spectres de masse des différents isomères n'auraient présenté que des différences mineures:

Bis(diméthyl-1,2 silacyclopentyle): m/e : 226 (53); 156 (10); 113 (100); 112 (29); 99 (48); 85 (63); 59 (32); 43 (12).

Bis(diméthyl-1,2 silacyclopentyle) oxyde: m/e : 242 (M^+ ; 49); 227 (49); 214 (22); 200 (12); 199 (16); 173 (100); 172 (30); 171 (38); 159 (31); 158 (12); 157 (38); 145 (30); 144 (25); 143 (22); 131 (45); 130 (12); 129 (15); 119 (13); 117 (19); 105 (16); 103 (21); 85 (15); 73 (10); 72 (20); 59 (29).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Messieurs Barbe et Pétraud (Césamo, Université de Bordeaux I) pour leur efficace collaboration lorsque cette étude a nécessité l'utilisation de la RMN de ^{119}Sn .

Bibliographie

- 1 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Rev. on Si, Ge, Sn and Pb compds.*, 4 (1980) 151.
- 2 C. Tamborski, F.E. Ford et E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 237.
- 3 J.C. Lahournère et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 2080.
- 4 C.S. Cundy, M.F. Lappert et C.K. Yuen, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1092.
- 5 (a) R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 231; (b) R.J.P. Corriu et C. Guérin, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 265.
- 6 J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 12 (1981) 149.
- 7 J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, B. Barbe et M. Pétraud, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 41.
- 8 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 9 R. Carleer et M.J.O. Anteunis, *Org. Magn. Resonance*, 12 (1979) 673.
- 10 (a) J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1946; (b) E.C. Thomas et V.W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 4327; (c) J.R. Durig et J.N. Willis, *ibid.*, 52 (1970) 6108; (d) H.M. Seip, *ibid.*, 54 (1971) 440; (e) J.R. Durig, Y.S. Li et L.A. Carreira, *ibid.*, 58 (1973) 2393.
- 11 J.P. Quintard, S. Hauvette-Frey et M. Pereyre, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 505.
- 12 (a) W.C. Still, *J. Amer. Chem. Soc.* 99 (1977) 4836; (b) 100 (1978) 1481.
- 13 R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Organomet. Chem.* 197 (1980) C19.
- 14 (a) J.C. Lahournère et J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) C3; (b) J.C. Lahournère, thèse Bordeaux, 1973.
- 15 T. Cuvigny et H. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 217.
- 16 (a) L.H. Sommer et R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1619; (b) J.B. Lambert, M. Urdaneta-Perez et H.N. Sun, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1976) 806; (c) C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) 275.
- 17 R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 169.
- 18 J. San Filippo, J. Silbermann et P.J. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4834.
- 19 J.P. Quintard, S. Hauvette-Frey et M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 147.
- 20 (a) G.F. Smith, H.G. Kuivila, R. Simon et L. Sultan, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 833; (b) M.S. Alnajjar et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 1053.
- 21 (a) J. San Filippo et J. Silbermann, *J. Amer. Chem. Soc.* 103 (1981) 5588; (b) 104 (1982) 2831.
- 22 W. Kitching, H.A. Olszowy et K. Harvey, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1893.
- 23 M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. France II*, (1982) 197.
- 24 K.W. Lee et J. San Filippo, *Organometallics*, 1 (1982) 1496.
- 25 R.E. Dessy, W. Kitching et T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 453.
- 26 R.J.P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 457.
- 27 (a) K. Kobayashi, M. Kawanisi, S. Kozima, T. Hitomi, H. Iwamura et T. Sugawara, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 315; (b) K. Kobayashi, M. Kawanisi, T. Hitomi et S. Kozima, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 299.
- 28 W. Kitching, H.A. Olszowy et G.M. Drew, *Organometallics*, 1 (1982) 1244.
- 29 M. Newcomb and M.G. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 61.
- 30 E.C. Ashby et R. De Priest, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6144.
- 31 H.G. Kuivila et M.S. Alnajjar, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6146.
- 32 P.J. Smith, R.F.M. White et L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) 341.
- 33 H. Marsmann dans P. Diehl, F. Fluck et R. Kosfeld (Ed.), *NMR basic principles and progress*, Springer Verlag, vol. 17, 1981, p. 65.
- 34 (a) R.E. Dessy, T. Hieber et F. Paulik, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 28; (b) H.G. Kuivila et P.L. Levins, *Ibid.*, 86 (1964) 23.
- 35 M.V. George et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3288.
- 36 R. Freeman, H.D.W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Resonance*, 7 (1972) 327.
- 37 K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shiihara, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 81.

- 38 J.C. Pommier, thèse Bordeaux, 1966, p. 80.
- 39 G.P. Van der Kelen, E.V. Van den Berghe et L. Verdonck, Organotin halides dans A.K. Sawyer (Ed.), Organotin Compounds, Dekker, New York, vol. 1, 1971, p. 90.
- 40 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, J. Organomet. Chem., 154 (1978) 187.
- 41 L.H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 107.
- 42 F.K. Cartledge, B.G. Mc Kinnie et J.M. Wolcott, J. Organomet. Chem., 118 (1976) 7.
- 43 P.J. Smith et A.P. Tupciauskas, Annual. Rep. NMR Spectroscopy, 8 (1978) 291
- 44 J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne et B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 386.
- 45 J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, G. Dumartin, B. Barbe et M. Pétraud, J. Organomet. Chem., 234 (1982) 27.