

INFLUENCE DU SILICIUM ET DU GERMANIUM SUR L'ENE-REACTION-COMPORTEMENT INATTENDU DES ALLENYLSILANES

A. LAPORTERIE, J. DUBAC et G. MANUEL

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

et

G. DELERIS, J. KOWALSKI, J. DUNOGUES et R. CALAS

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

(Received in France 23 January 1978; Received in the UK for publication 13 March 1978)

Résumé—L'influence déterminante du silicium et du germanium en éne-synthèse a été confirmée en confrontant des sila et germa-1 cyclopentènes-3 et des allénysilanes à PhSO_2NSO , nouvel énophile hautement réactif. Dans le cas des énes cycliques, la réaction conduit à la formation de cycles α -éthyléniques β -fonctionnels qui peuvent être réduits en thiols cycliques. Avec les allénysilanes les adduits obtenus avec PhSO_2NSO ou avec la phényl-4 triazoline-1,2,4-dione-3,5 possèdent une structure acétylénique alors que les allènes substitués conduisent habituellement à des structures diéniques conjuguées.

Abstract—The determining role of silicon and germanium for ene syntheses was confirmed in the reactions between 1-sila and 1-germacyclopent-3 enes or allenysilanes and PhSO_2NSO , a highly reactive new enophile. In the case of the cyclic enes the reaction led to new α,β -unsaturated β -functional cyclic derivatives which can be easily reduced into the corresponding thiols. With allenysilanes, the adducts resulting from the ene-reaction with PhSO_2NSO or 4-phenyl 1,2,4-triazoline 3,5-dione have an acetylene structure whereas the substituted allenes usually give conjugated diene derivatives.

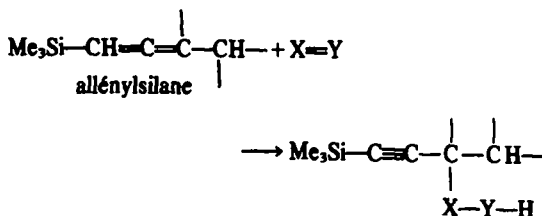
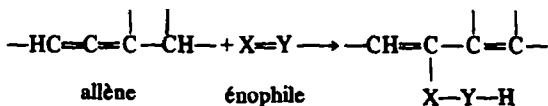
L'ène réaction¹ qui a donné lieu à diverses applications en synthèse organique (on peut notamment citer les travaux de Braverman² et Stork³) a été utilisée pour la première fois en série siliciée par Laporterie, Dubac, Lesbre et Manuel.⁴⁻⁶ Par ailleurs, Délérès, Kowalski, Dunoguès et Calas ont mis en évidence les remarquables propriétés énophiles de PhSO_2NSO 1 très facile d'accès.⁷ Nous avons poursuivi les recherches entreprises avec un double objectif:

(a) la généralisation de l'ène-synthèse à de nouveaux substrats organosiliciés.

(b) l'étude plus approfondie des propriétés énophiles de PhSO_2NSO .

Le présent travail porte en particulier sur l'étude du comportement de cet énophile vis-à-vis d'ènes organométalliques cycliques et linéaires: les sila-1 (et germa-1) cyclopentènes-3 et les allénysilanes.

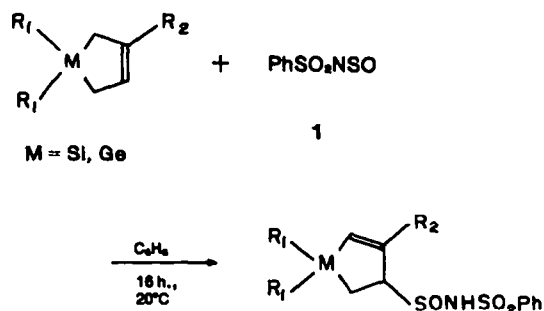
Dans le cas particulier des allénysilanes, nous avons observé que ces composés avaient un comportement original, totalement différent des allènes classiques,⁸ à savoir que la présence du groupe SiMe_3 induit une réaction univoque de l'hydrogène allénique (de l'atome de carbone lié au silicium) alors qu'habituellement la réaction s'effectue au niveau d'un hydrogène allylique:



Nous étudierons successivement l'action de PhSO_2NSO sur quelques sila- et germacyclopentènes-3 puis l'action de la phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5⁹ 2 et de PhSO_2NSO sur deux allénysilanes: $\text{Me}_3\text{Si—CH=C=CH}_2$ et $\text{Me}_3\text{Si—CH=C=CMe}_2$.

Action de PhSO_2NSO sur des sila- et germacyclopentènes-3

Obtention des adduits. Le schéma réactionnel est le suivant:



†Groupe de Recherches Coordonnées de la Fédération des Laboratoires Organométalliques du Sud de la France (GRECO "F.L.O.S.").

Les résultats observés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Action de PhSO_2NSO sur

M	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	Rdt %	F°C

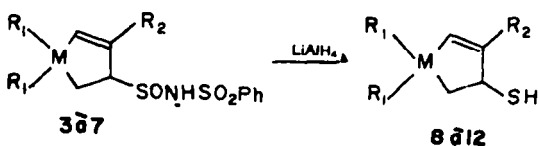
*Les deux diastéréoisomères ont été séparés; le premier (F = 160°) précipite lors de la réaction d'ène-synthèse, le second cristallise dans un mélange eau-alcool: 1/4.

Nous constatons que:

(a) L'action de PhSO_2NSO sur le triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-3 n'a pas conduit au produit résultant de l'intervention des atomes d'hydrogène du motif Me-

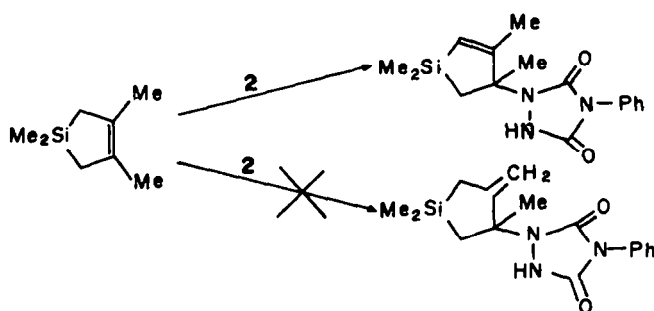
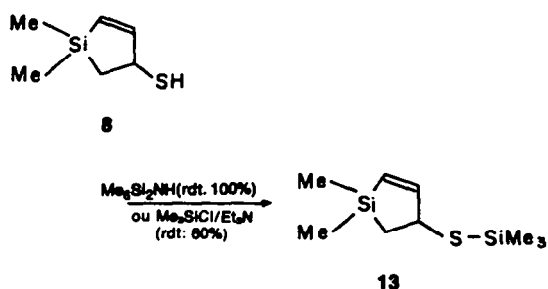
C=C-; ceci est en accord avec les résultats précédemment obtenus par action de 2 sur le tétraméthyl-1,1,3,4 sila-1 cyclopentène-3 où la formation univoque de l' α -silacyclopentène avait été observée.³

(b) Réduction; désulfuration des thiols. La réduction des composés 3 à 7 par LiAlH_4 conduit à une nouvelle classe de composés: les sila-1 (et germa-1) cyclopentènes-2 thiols-3:



M = Si; R₁ = Me; R₂ = H; rdt 50% 8
 M = Si; R₁ = Me; R₂ = Me; rdt 75% 9
 M = Si; R₁ = Ph; R₂ = H; rdt 45% 10
 M = Ge; R₁ = Me; R₂ = H; rdt 50% 11
 M = Ge; R₁ = Ph; R₂ = H; rdt 47% 12

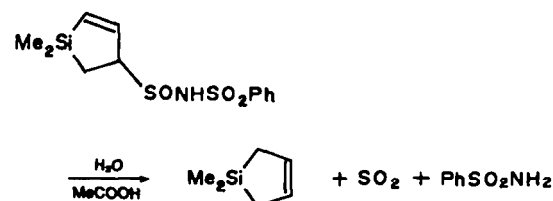
Nous avons effectué la réaction de silylation du thiol 8 par le triméthylchlorosilane ou par l'hexaméthyl-disilazane et isolé le dérivé 13.



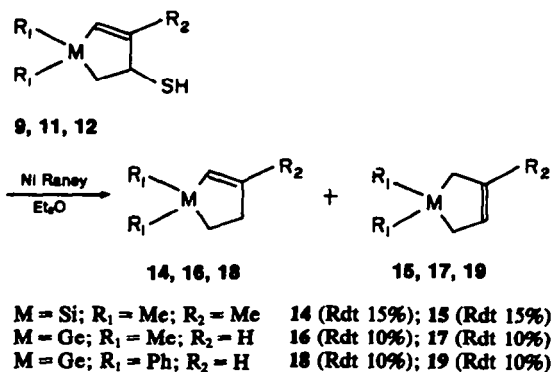
(b) Dans le cas particulier de 3, les deux diastéréoisomères sont formés dans la proportion 55-45. Ils ont été séparés et identifiés par RMN (rendements respectifs après recristallisation: 35%, F = 160°C; 13%, F = 125°C).

Réactions de dégradation des adduits

(a) Hydrolyse acide. La rupture de la liaison soufre-carbone conduit au diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 selon:



En vue d'obtenir les sila- (et germa-) cyclopentènes α -éthyléniques correspondants, nous avons désulfuré les thiols 8 à 12 par un excès de nickel de Raney. On obtient en fait un mélange de dérivés silacycliques α et β -éthyléniques:

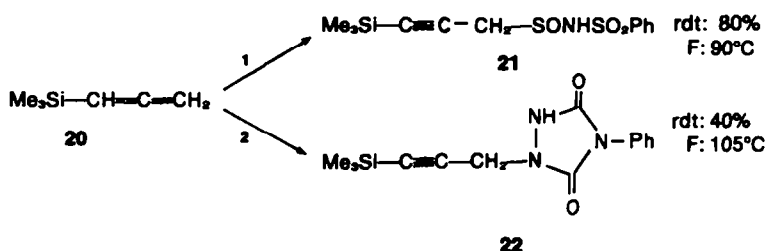


Ene-réaction avec les allénysilanes

Cette étude s'inscrit dans le contexte des travaux sur l'ène-synthèse en série siliciée. Ayant constaté dans la série des sila- et germacyclopentènes-3 la facilité du départ d'un hydrogène allylique porté par un carbone lié au silicium, on pouvait se demander si un hydrogène allénique également porté par un carbone lié au silicium réagirait mieux qu'un autre hydrogène allénique ou même qu'un hydrogène allylique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi l'allényltriméthylsilane pour lequel nous avons proposé deux méthodes de préparation.^{10,11} Ensuite, nous avons pris $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$ (synthétisé au Laboratoire¹²) comme substrat puisque ce dérivé permettait la comparaison entre un hydrogène allénique porté par un carbone lié à un groupe SiMe_3 et les six hydrogènes allyliques dans leur aptitude à l'ène-réaction.

Pour étudier ces réactions, nous avons choisi 1 et 2 comme énohiles.

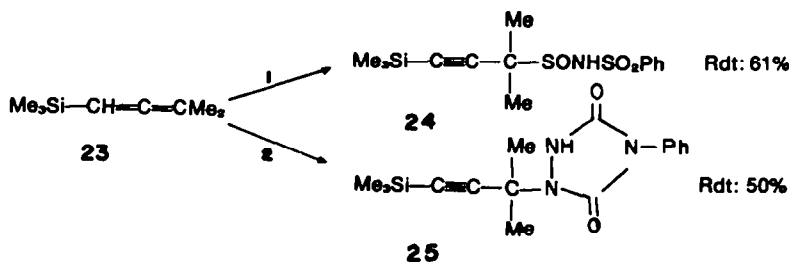
Ene-réactions avec $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, 20. Nous avons observé une réaction de l'hydrogène lié au carbone portant le groupe SiMe_3 alors que le produit résultant de l'intervention de l'un des deux autres hydrogènes alléniques n'a pas été mis en évidence:



Notons que l'ène-réaction avec un hydrogène allénique n'avait, à notre connaissance, été signalée qu'une seule fois dans la littérature lors de l'action de l'allène sur la perfluorocyclobutanone.¹³

Ene-réaction avec $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$, 23. L'activation par le groupe SiMe_3 est telle que nous n'avons mis en évidence que le produit résultant de la migration de l'hydrogène allénique malgré la présence de six hydrogènes allyliques.

Le schéma réactionnel est le suivant:



Ce résultat est original et relativement inattendu puisque les énohiles réagissent d'une façon tout à fait différente sur les allènes: c'est un hydrogène allylique qui réagit habituellement⁸ conduisant à une structure diénique, ainsi que nous l'avons signalé au début de ce travail, et non à une forme acétylénique.

En série allénique comme en série allylique, le silicium joue donc un rôle primordial sur l'orientation de la réaction ce qui peut aider à la compréhension du mécanisme. En effet, bien que l'ène-synthèse ait été appelée "a no mechanism reaction"¹¹ il a été établi que les initiateurs et les inhibiteurs de radicaux l'accéléraient ou la retardaient au moins dans certains cas.^{14,15} Dans la mesure où les réactions que nous avons effectuées présenteraient un caractère radicalaire (ou même ionique), le départ préférentiel de l'hydrogène porté par le carbone lié au silicium pourrait s'expliquer par le fait que le groupe silyle stabilise les radicaux ou les anions sur le carbone auquel il est lié.^{16,17} Pour avoir une meilleure approche du mécanisme réactionnel, il paraît donc nécessaire d'approfondir l'aspect orbitalaire du phénomène ainsi que cela a été envisagé par plusieurs d'entre nous lors d'études précédentes.²²

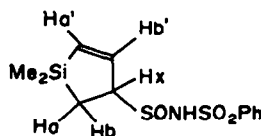
PARTIE EXPERIMENTALE

Ene-réactions entre les sila- (et germa-) cyclopentènes et PhSO_2NSO . Les ène-synthèses ont été effectuées sous argon, l'ène et l'énohile étant pris en proportions stoechiométriques. La solution benzénique de l'énohile (10 ml de benzène† pour

20 mmoles d'énohile) est additionnée avec agitation à la solution d'ène dans le même solvant (10 ml de benzène pour 20 mmoles d'ène). Après agitation durant 16 h sans chauffer on précipite l'adduit par addition de pentane. Le produit obtenu est filtré sous argon, séché sous 0.1 mm Hg et recristallisé dans un mélange benzène/pentane.

Dans le cas particulier du diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3, la réaction a été effectuée dans différents solvants (benzène, acétonitrile, chlorure de méthylène) sans que l'on observe de différence notable dans la proportion des diastéréoisomères de 3 (mélange 55/45 avant recristallisation).

3. Ce composé possède en IR les bandes d'absorption attendues notamment à 1370, 1320, 1250, 1215, 1160 et 1060 cm^{-1} .



†Tous les solvants utilisés ont été préalablement séchés.

En RMN (δ_{ppm}); solvant CDCl_3 ; réf. int. TMS; s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quartet; m: massif ou multiplet (on indique alors seulement le centre du massif).

1er Diastéréoisomère, 3a. En RMN du ^1H , nous observons: 2s (0.16 et 0.18) (3H et 3H) (SiMe_2); 1 m (0.8) (2H) ($\text{C}^*-\text{CH}_2\text{H}_2$); $J_{\text{ab}} = 16 \text{ Hz}$; $J_{\text{ax}} = 8 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 5 \text{ Hz}$; 1 m (4.22) (1H) (C^*Hx); 1 q dédoublé (6.55) (2H) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) ($J_{\text{av}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = J_{\text{bx}} = 2 \text{ Hz}$) et 1 m (7.6) (6H) (Ph, NH).

En RMN du ^{13}C , on observe 1 Csp^2 ($-\text{CH}=\text{}$) (144.8); 1 Csp^2 ($-\text{CH}=\text{}$) (140.6); 1 Csp^3 ($-\text{CHx}$) (70.8); 1 Csp^3 (CH_2) (10.1); 1 Csp^3 (CH_3) (SiMe) (-1.3) et 1 Csp^3 (CH_3) (SiMe) (-1.6); 6C aromatiques: (140.6) (1C lié au soufre), (133.5) (1 C_{para}), (129.3) (2 C_{ortho}), (127.2) (2 C_{meta}).

2ème Diastéréoisomère, 3b. En RMN du ^1H , nous observons: 2 s (0.18 et 0.22) (3H et 3H) (SiMe_2); 1 m (0.76) (2H) ($\text{C}^*-\text{CH}_2\text{H}_2$); $J_{\text{ab}} = 16 \text{ Hz}$; $J_{\text{ax}} = 8 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 4 \text{ Hz}$; 1 m (4.22) (1H) (C^*Hx); 1 q dédoublé (6.55) (2H) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) ($J_{\text{av}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 2 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 1 \text{ Hz}$) et 1 m (7.6) (6H) (Ph, NH).

En RMN du ^{13}C , on observe 1 Csp^2 ($-\text{CH}=\text{}$) (142.5); 1 Csp^2 ($-\text{CH}=\text{}$) (142.1); 1 Csp^3 ($-\text{CHx}$) (70.1); 1 Csp^3 (CH_2) (8.4); 2 Csp^3

(2CH_3) (SiMe_2) (-1.3); 6C aromatiques: (141) (C lié au soufre), (133.6) (C_{para}), (129.4) (2C_{ortho}), (127.2) (2C_{meta}).

La différence des déplacements chimiques des groupes CH_2 a permis de calculer la proportion des diastéréoisomères: 55/45 pour les différents solvants utilisés.

Notons que les deux diastéréoisomères ont des spectres de masse très semblables.

4. A partir de 12.8 g (82 mmoles) de diméthyl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 et de 16.7 g (82 mmoles) de PhSO_2NSO , on obtient 9.0 g de dérivé d'ène-synthèse 4, F: 142-3° (cristaux blancs), rdt = 30%, IR (pastille KBr) $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1560 cm^{-1} . RMN ($\text{DMSO}(d_6)$): 1 s (0.33) (6H) (GeMe_2); 1 m (0.8) (2H) ($\text{Ge}-\text{CH}_2$); 1 m (1H) ($\text{CH}-\text{SO}(\text{O})$) (4.4); 1 m (6.7) (2H) ($\text{CH}=\text{CH}$); 1 m (7.5 à 8.1) (5H) (Ph); 1 signal élargi (9.6) (1H) (NH). Le spectre a été effectué sur un appareil fonctionnant à 90 MHz.

5. A partir de 10.0 g (42.7 mmoles) de diphenyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 et de 8.7 g (42.7 mmoles) de PhSO_2NSO , on obtient 14.9 g de dérivé d'ène-synthèse, 5, F: 170°, rdt: 80%. IR (pastille KBr) $\nu(\text{C}=\text{C})$ peu visible vers 1580 cm^{-1} (masquée par l'absorption due aux groupes Ph). RMN ($\text{DMSO}(d_6)$): 1 m (1.1) (2H) (SiCH_2) (massif entre 0.55 et 1.85 ppm, partie ab d'un système abx non pur); 1 m (4.55) (1H) ($\text{CH}-\text{SO}(\text{O})$); 1 m (entre 6.6 et 7.15) (2H) ($\text{CH}=\text{CH}$) (partie a'b' d'un système a'b'x); 1 m (6.7 à 8) (16H) (3Ph et NH).

6. A partir de 28.0 g (0.1 mole) de diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 et de 20.3 g (0.1 mole) de PhSO_2NSO , on obtient 33.0 g d'adduit 6. F: 166°, rdt: 68%. IR(KBr) $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1560 cm^{-1} . RMN ($\text{DMSO}(d_6)$): 1 m (entre 0.7 et 2.0, partie ab d'un système abx non pur) (2H) (GeCH_2); 1 m (4.6) (1H) ($\text{CH}-\text{SO}(\text{O})$); 1 m (entre 6.8 et 7.2, partie a'b' d'un système a'b'x non pur) (2H) ($\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}$); 1 m (entre 7.3 et 8.1) (16H) (3Ph, NH).

7. A partir de 8.7 g (69 mmoles) de triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-3 et de 14.0 g (69 mmoles) de PhSO_2NSO , on obtient 17.0 g d'adduit 7. F: 130-150°, rdt 75%. IR(KBr) $\nu(\text{C}=\text{C})$ vers 1550 cm^{-1} (masquée par l'absorption du groupe Ph). RMN ($\text{DMSO}(d_6)$): 1 s (0.2) (6H) (SiMe_2); 1 m (entre 0.6 et 1.8) (2H) (SiCH_2); 1 m (2.0) (3H) ($\text{MeC}=\text{C}$); 1 m (4.0) (1H) ($\text{CHS}(\text{O})$); m (5.9) (1H) ($\text{Si}-\text{CH}=\text{C}$); 1 m (entre 7.2 et 8.0) (6H) (Ph, NH).

Obtention des thiols. Les adduits en solution dans le benzène sont traités par un excès de LiAlH_4 en suspension dans l'éther (chauffage durant 4 h au reflux sous agitation). Après hydrolyse, la phase organique est séparée par centrifugation et séchée sur MgSO_4 . Après évaporation de l'éther et du benzène, les thiols sont séparés par distillation.

8. A partir de 6.3 g de 3 et de 3 g de LiAlH_4 , on distille 1.45 g du thiol 8, E_b : 58°, rdt: 50%. IR $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1560 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 2 s (0.15) (3H) et 0.25 (3H) (SiMe_2); 1 m (entre 0.6 et 1.8) (3H) ($\text{Si}-\text{CH}_2$ et SH); 1 m (3.9) (1H) ($\text{CH}-\text{S}$) (partie x d'un système abx); 1 m (6.3) (2H) ($\text{CH}=\text{CH}$) (partie ab d'un système abx, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 2 \text{ Hz}$, le système ab pur est obtenu par irradiation de la partie x centrée à 3.9 ppm). Spectre de masse: $M^+ = 144 \text{ m/e}$; pic caractéristique à 111 ($\text{M}-\text{SH}$).

9. A partir de 14.0 g (42.5 mmoles) de 7 et de 5.0 g de LiAlH_4 ,

nous avons obtenu 5.0 g du thiol 9. E_b : 94°, rdt: 75%. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ intense à 1585 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 2 s (0.1) (3H) et (0.25) (3H) (SiMe_2); 1 m (0.8 à 1.8) (3H) ($\text{Si}-\text{CH}_2$ et SH); 1 m (2.0) (3H) ($\text{Me}-\text{C}=\text{C}$); 1 m (3.7) (1H) ($\text{CH}-\text{S}$); 1 m (5.5) (1H) ($\text{Si}-\text{CH}=\text{C}$).

10. A partir de 7.0 g (~16 mmoles) de 5 et de 3 g de LiAlH_4 , nous obtenons 2 g du thiol 10 (pâteux), rdt = 45%. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1560 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 m (entre 0.8 et 2.0) (3H) (CH_2Si et SH); 1 m (3.2) (1H) ($\text{CH}-\text{S}$); 1 m (6.5, centre de la partie ab d'un système abx, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = J_{\text{bx}} = 2 \text{ Hz}$); 1 m (7.4) (5H) (Ph).

11. A partir de 7.0 g (20 mmoles) de 4 et de 3.5 g de LiAlH_4 , on isole 1.8 g du thiol 11; E_b : 72°, rdt 49%. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ intense à 1560 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 2 s (0.3) (3H) et (0.4) (3H) (GeMe_2); 1 m (entre 0.8 et 1.8) (3H) ($\text{Ge}-\text{CH}_2$ et SH); 1 m (4.0) (1H) ($\text{CH}-\text{S}$); 1 m (6.4 centre de la partie ab d'un système abx, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 2 \text{ Hz}$) (2H) ($\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}$).

12. A partir de 25.0 g (51.6 mmoles) de 6 et de 8.0 g de LiAlH_4 , nous avons obtenu 7.6 g du thiol 12, rdt: 47%. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1560 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 m (1.1 à 2.2) (3H) (GeCH_2 et SH); 1 m (4.0) ($\text{CH}-\text{S}$); 1 m (6.6, centre de la partie ab d'un système abx, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 2 \text{ Hz}$) (2H) ($\text{GeCH}=\text{CH}$); 1 m (7.4) (5H) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}$).

13. Ce produit a été synthétisé en traitant le dérivé 8 pendant 16 h au reflux d'un excès de $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{NH}$, E_b : 98-100° (rdt quantitatif). IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1560 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 2 s (0.11 et 0.20) (6H) (Me_2Si); 1 s (0.28) (9H) (SiMe_3); 1 m (q dédoublé) (1.05 centre de la partie a'b' d'un système a'b'x, $J_{\text{av}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 5 \text{ Hz}$) (2H) ($\text{Si}-\text{CH}_2$); 1 m (3.8) (1H) ($\text{CH}-\text{S}$); 1 m (6.2, centre de la partie a'b' d'un système a'b'x, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 2 \text{ Hz}$) (2H) ($\text{CH}=\text{CH}$).

Désulfuration des thiols. Le thiol en solution dans l'éther est traité pendant 24 h à 20° sous agitation magnétique par un très gros excès de nickel de Raney préalablement lavé à l'eau puis à l'alcool et enfin à l'éther anhydre. Après décantation du nickel, le produit est séparé par distillation.

14 et 15. A partir de 4.3 g (27 mmoles) du thiol 9 et d'environ 10 g de nickel, nous avons séparé 1 g d'un mélange équimoléculaire de 14 et 15. E_b : 98-102°, rdt global: 30%.

16 et 17. A partir de 1.35 g de 11 et de 3 g de Ni, nous avons obtenu environ 0.3 g du mélange équimoléculaire de 16 et 17. Le dosage de 16 et 17 a été réalisé par RMN au niveau des protons éthyléniques et des groupes CH_2 .

16. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1570 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 s (0.29) (6H) (GeMe_2); 1 m (0.8) (2H) ($\text{Ge}-\text{CH}_2$); 1 m (2.5) (2H) ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 1 m (6.4, centre de la partie ab d'un système abx, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = J_{\text{bx}} = 3 \text{ Hz}$).

17. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1610 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 s (0.32) (6H) (GeMe_2); 1 m (1.44) (4H) (CH_2GeCH_2); 1 m (5.86) (2H) ($\text{CH}=\text{CH}$).

18 et 19. A partir de 1 g de 12 et 3 g de Ni, nous avons obtenu un mélange équimoléculaire de 18 et 19^{20,21} (rdt global = 20%).

18. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1570 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 m (1.2) (2H) ($\text{Ge}-\text{CH}_2$); 1 m (2.6) (2H) ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 1 m (6.6 centre de la partie ab d'un système abx, $J_{\text{ab}} = 10 \text{ Hz}$); 1 m (7.3) (5H) (Ph).

19. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1610 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 m (1.91) (4H) (CH_2GeCH_2); 1 m (6.05) (2H) ($\text{CH}=\text{CH}$); 1 m (7.3) (5H) (Ph).

Ene-réactions de PhSO_2NSO sur les allénysilanes 20 et 23. Le mode opératoire est comparable à celui précédemment décrit en série cyclique. L'adduit est filtré et recristallisé dans un mélange éther-pentane (50/50 en volume).

21. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 2170 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 s (0.00) (9H) (SiMe_3 , pris comme réf. int.); 1 s (3.63) (2H) (CH_2); 1 m (7.55) (6H) (Ph, NH).

24. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 2145 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 s (0.00) (9H) (SiMe_3 , pris comme réf. int.); 2 s (1.30) (3H) et (1.35) (3H) (Me_2C), les 2 Me étant différents du fait de la présence du soufre asymétrique; 1 signal (6.90 dans nos conditions) (1H) (NH); 1 m (7.50) (5H) (Ph).

Ene-réactions entre les allénysilanes 20 et 23 et la phényl-triazolinédione 2. 20 mmoles de 2 en solution dans 30 ml de benzène sont ajoutés à 20 mmoles de 20 (ou 23) en solution dans 10 ml de benzène. On abandonne pendant 5 h puis on chauffe pendant 10 min au reflux. La couleur rouge disparaît et le milieu est coloré en jaune. Le solvant est éliminé et le produit cristallisé dans CCl_4 .

22. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$: 2160 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1 s (0.00) (9H) (SiMe_3 ,

pris comme réf. int.); 1 s (4.21) (2H) (CH₂); 1 m (7.38) (6H) (Ph, NH).

²⁵IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2160 cm⁻¹. RMN(CCl₄): 1 s (0.16) (9H) (SiMe₃); 1 s (1.76) (6H) (Me₂C); 1 m à allure de singulet élargi (7.32) (5H) (Ph); 1 signal (7.38 dans nos conditions) (1H) (NH).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **8**, 556 (1969).
^{2a}S. Braverman et D. Segev, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1245 (1974);
^bG. Stork et G. Kraus, *Ibid.* **98**, 6747 (1976).
³A. Laporterie, Thèse de Doctorat d'Etat, No. 703, Toulouse (1976).
⁴A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci. C278*, 375 (1974).
⁵M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, *C.R. Acad. Sci. C280*, 787 (1974).
⁶A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.* **101**, 187 (1975).
⁷G. Déleris, J. Kowalski, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Letters* 4211 (1977).
⁸Chan B. Lee et D. R. Taylor, *J.C.S. Perkin I* 1463 (1977); Chan B. Lee et D. R. Taylor, *J. Chem. Res.* 136 (1977) et les références de D. R. Taylor *et al.* citées dans ces deux publications.
⁹R. C. Cookson, S. S. H. Gilani et I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. C*, 1905 (1967); *Tetrahedron Letters* 615 (1962).
¹⁰G. Mérault, P. Bourgeois et J. Dunoguès, *C.R. Acad. Sci. C274*, 1857 (1972).
¹¹G. Mérault et P. Bourgeois, *J. Organometal. Chem.* **39**, C 44 (1972).
¹²P. Bourgeois et G. Mérault, travaux non publiés.
^{13a}W. R. Dolbier, Jr. et Shen-Hong Dai, *J.C.S. Chem. Comm.* 166 (1971); ^bD. C. England, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2205 (1961).
¹⁴W. A. Thaler et B. Franzus, *J. Org. Chem.* **29**, 2226 (1964).
¹⁵R. Huisgen et H. Pohl, *Chem. Ber.* **93**, 527 (1960).
¹⁶J. W. Wilt, O. Kolewe et J. F. Kraemer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2624 (1969).
¹⁷A. R. Bassindale, A. J. Bowler, M. A. Cook, C. Eaborn, A. H. Hudson, A. E. Jukes et R. A. Jackson, *J.C.S. Chem. Comm.* 559 (1970).
¹⁸G. Manuel, P. Mazerolles et J. M. Darbon, *J. Organometal. Chem.* **59**, C 7 (1973).
¹⁹G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J. P. Pradel, *Ibid.* **61**, 147 (1973).
²⁰G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *Ibid.* **30**, 5 (1971).
²¹G. Manuel, G. Bertrand et P. Mazerolles, *Ibid.* **146**, 7 (1978).
²²C. Minot, A. Laporterie et J. Dubac, *Tetrahedron* **32**, 1523 (1976).