

ENE-REACTIONS EN SERIES ORGANOSILICIEE ET GERMANIEE

ANDRE LAPORTERIE, JACQUES DUBAC et MICHEL LESBRE

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

(Reçu le 5 mai 1975)

Summary

Ene reactions involving enes and enophiles of silicon and germanium have been investigated. Organometallic δ -ethylenic compounds were synthesized and an allylic group $\geq\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CHR}$ converted into a vinylic one $\geq\text{MCH}=\text{CHR}'$, to obtain 1-sila- or 1-germacyclopent-2-enes.

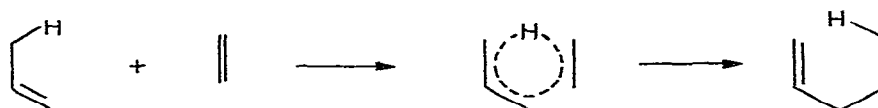
Résumé

Des réactions d'ène-synthèse mettant en jeu des ènes et des énophiles organométalliques du silicium ou du germanium sont envisagées. Elles permettent en particulier d'obtenir les dérivés δ -éthyléniques organométalliques, et de passer d'un enchaînement allylique $\geq\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CHR}$ à un groupement vinylique $\geq\text{MCH}=\text{CHR}'$. L'application de ce résultat en série sila(ou germa)-cyclopenténique permet d'accéder aux sila(ou germa)-1 cyclopentènes-2 à partir des sila(ou germa)-1 cyclopentènes-3.

La réactivité comparée des ènes et des énophiles utilisés est discutée, la structure des adduits obtenus est établie par spectrométries IR, de RMN et de masse, et la stéréochimie des réactions interprétée.

Introduction

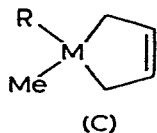
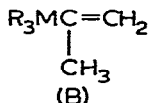
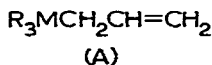
Ce type de réaction, assez général [1], met en jeu un énophile (composé insaturé) et un ène (alcène possédant un atome d'hydrogène en position allylique).



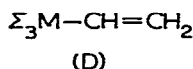
Cette transposition peut être considérée comme une variante intermoléculaire de la migration-1,5 d'hydrogène [2]. Comme les synthèses diéniques, les ène-

synthèses sont favorisées par un énophile pauvre et un ène riche en électrons. Elles ont généralement lieu sous pression à température élevée, et peuvent être étendues aux dérivés siliciés [3].

Nous étudierons les ène-synthèses mettant en jeu les ènes organométalliques A, B et C, puis les énophiles organométalliques D.



(C)
(M = Si, Ge)

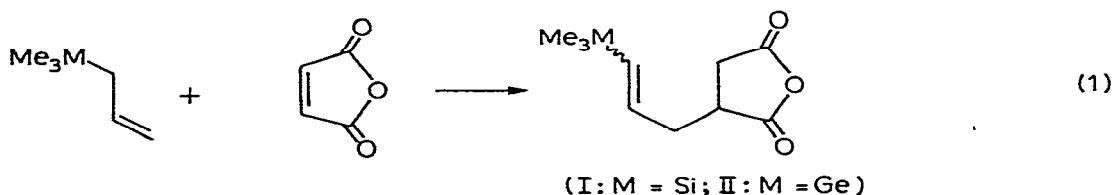


Résultats

Ènes organométalliques

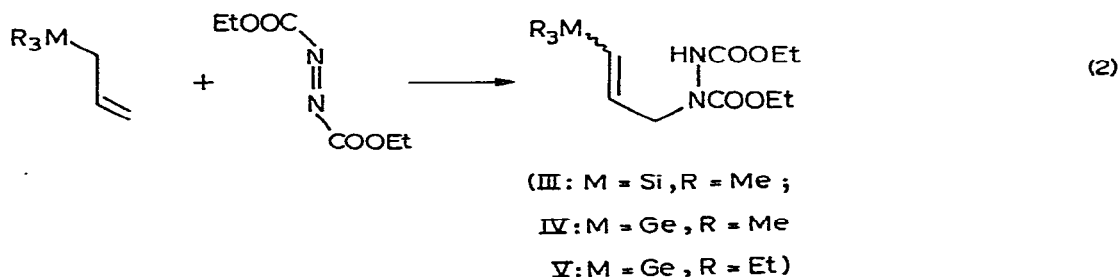
(a) Les dérivés allyliques organométalliques du type A ont été confrontés avec les énophiles usuels. Ce type de réaction permet d'obtenir les dérivés vinyliques siliciés ou germaniés correspondants.

L'anhydride maléique (AM) réagit sur l'allyltriméthylsilane ou -germane à la température de 200°C (éqn. 1). Les rendements sont voisins de 35%. Les ad-



duits *cis* et *trans* se différencient en spectrométrie de RMN par des singlets distincts pour les groupes méthyles liés à l'hétéroatome.

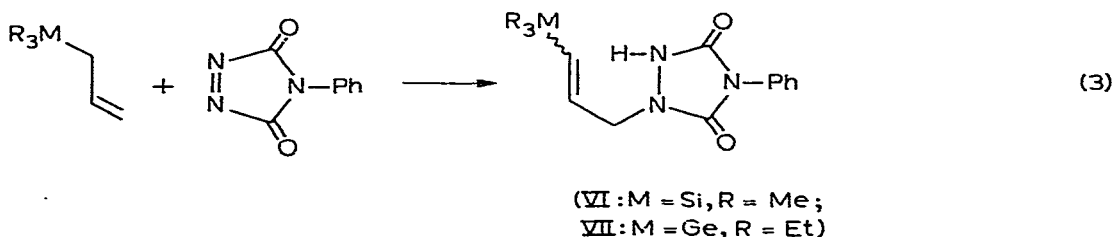
L'azodicarboxylate d'éthyle (ADE) est un meilleur énophile que l'anhydride maléique. Sous la pression atmosphérique, il réagit à 100°C sur ces mêmes dérivés pour donner les adduits coorespondants avec d'excellents rendements (éqn. 2).



En série siliciée, la séparation des isomères III-*cis* et III-*trans* a été réalisée par chromatographie préparative en phase vapeur. Sur la colonne utilisée, l'isomère *trans* possède le temps de rétention le plus faible; il est présent à 40%, et la con-

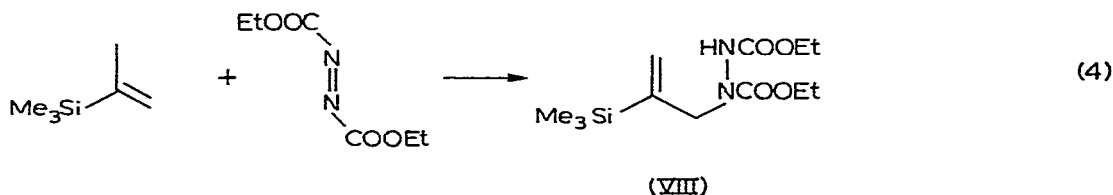
stante de couplage en RMN pour les protons éthyléniques, est de 18 Hz. L'isomère *cis* est caractérisé par une constante de couplage de 14 Hz. Le singulet des protons SiMe à champ faible (δ 0.14 ppm) le plus intense (60%) est par conséquent attribué à l'isomère III-*cis*, et l'autre signal (δ 0.07 ppm), à l'isomère III-*trans*. Les résultats en série germaniée, interprétés de la même manière, donnent 70% d'isomère *cis* et 30% d'isomère *trans* pour les composés IV et V.

La phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5 (PTD) est un énophile encore plus puissant que l'azodicarboxylate d'éthyle. La réaction d'ène-synthèse, effectuée à 20°C en solution benzénique, conduit à des rendements quantitatifs (éqn. 3).

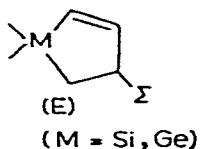


Sur le spectre de résonance protonique de l'adduit VI, la présence d'un seul signal SiMe indiquerait la formation univoque d'un isomère, probablement le *cis* ($J(\text{CH}=\text{CH})$ 14 Hz). Pour l'adduit VII on identifie le même isomère: $J(\text{CH}=\text{CH})$ 13 Hz (Partie expérimentale).

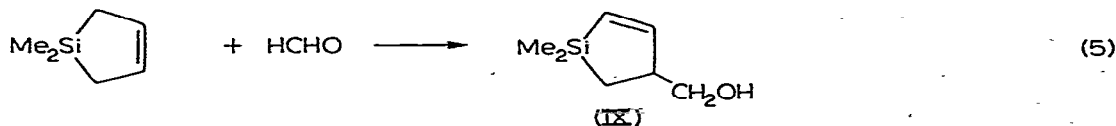
(b) Les dérivés organométalliques ramifiés du type B donnent, par contre, des adduits insaturés en bout de chaîne, pour lesquels il n'y a pas d'isomères géométriques: l'isopropényltriméthylsilane réagit à 100°C sur l'azodicarboxylate d'éthyle pour donner le dérivé VIII pur (éqn. 4).



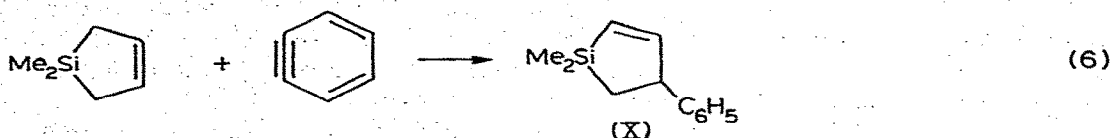
(c) A partir de cyclooléfines organométalliques du type C, la réaction d'ène-synthèse permet d'obtenir les métallocyclopentènes-2 purs (E) [3,4] difficilement accessibles par d'autres voies [5,6]. Plusieurs énophiles ont été utilisés dans ce but.



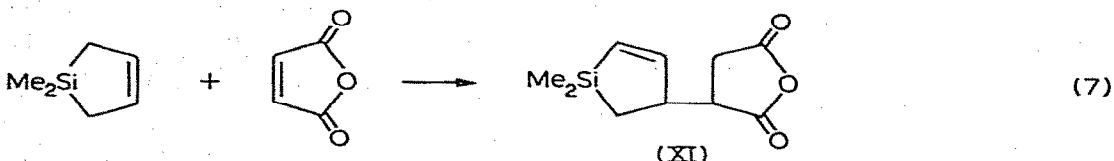
Le formol réagit par son groupement carbonyle. Confronté au diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3, il conduit au dérivé attendu à fonction alcool primaire (IX) (éqn. 5).



Le benzyne, préparé selon la méthode de Friedman et Logullo [7], réagit in situ sur le diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 (éqn. 6).

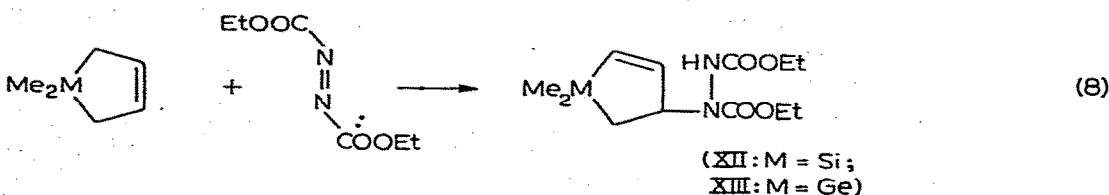


L'anhydride maléique permet d'obtenir l' α -cyclopentène (XI) attendu avec un rendement de 60% (éqn. 7).

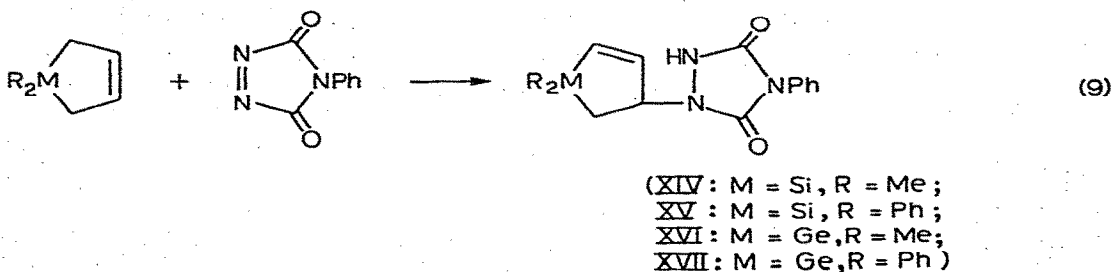


Les énophiles azoïques tels que l'ADE et la PTD donnent de meilleurs résultats:

Avec l'ADE, la réaction d'ène-synthèse, effectuée sans solvant à 100°C, fournit les dérivés α -silacyclopenténiques avec des rendements voisins de 70% (éqn. 8).



Une solution benzénique de PTD se décolore en tombant goutte à goutte, à la température ambiante, dans un excès de diméthyl-1,1 sila(ou germa)-1 cyclopentène-3. Le sila(ou germa)-1 cyclopentène-2 est obtenu avec un excellent rendement. La même réaction a également lieu avec le diphenyl-1,1 sila(ou germa)-1 cyclopentène-3 (éqn. 9).



Pour les adduits IX-XVII, la structure α -cyclopenténique est identifiée par spectrographies IR, de RMN et de masse. L'abaissement de la fréquence de vibration de valence de la liaison éthylénique (1550-1560 cm^{-1}), par rapport à celle observée dans les composés cyclopenténiques β -siliciés [8], est en accord avec la structure cyclopenténique α -métallée proposée. D'autre part, le spectre de résonance protonique des silacyclopentènes-2 obtenus (Tableau 1) se caractérise par deux systèmes ABX, résultant du couplage du proton C(4)H à la fois avec

TABLEAU 1

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE RMN DES SILA(OU GERMA)-1 CYCLOPENTENES-2 PREPARES

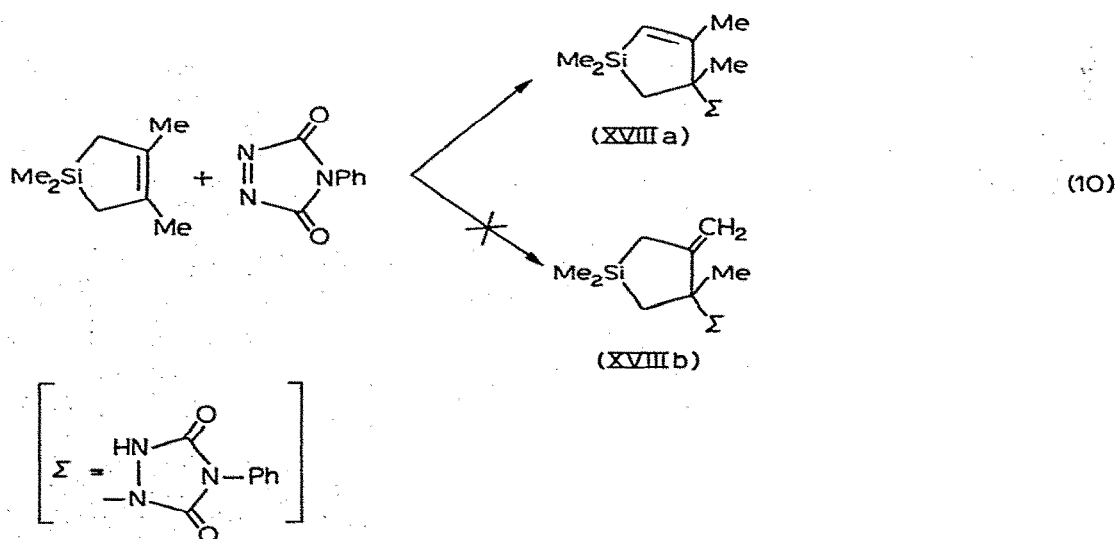
Déplacements chimiques δ (ppm), par rapport au TMS

Composé	$\delta(\text{C}=\text{CH})^d$	$\delta(\text{M}-\text{Me})$	Composé	$\delta(\text{C}=\text{CH})^d$	$\delta(\text{M}-\text{Me})$
IX ^a	6.3 (2p)	0.13 (3p); 0.17 (3p)	XIX	6.6 (2p) ^b	0.56 (2.1p); 0.50 (0.9p)
X ^a	6.3 (2p)	0.18 (3p); 0.23 (3p)	XX	6.8 (2p) ^b	0.40 (1.8p); 0.33 (1.2p)
XI ^a	6.3 (2p)	0.16 (3p); 0.23 (3p)	XXI	6.6 (2p) ^b	0.40 (2.85p); 0.33 (0.15p)
XII ^a	6.2 (2p)	0.14 (3p); 0.19 (3p)	XXII	6.5 (2p) ^a	0.47 (2.1p); 0.42 (0.9p)
XIII ^a	6.45 (2p)	0.30 (3p); 0.35 (3p)	XXIII	6.25 (2p) ^a	0.13 (3p); 0.18 (3p)
XIV ^b	6.5 (2p)	0.20 (3p); 0.27 (3p)	XXIV	6.3 (2p) ^a	0.15 (3p); 0.20 (3p)
XV ^c	6.8 (2p)		XXV	6.25 (2p) ^a	-0.02 (9p)
XVI ^b	6.55 (2p)	0.37 (3p); 0.43 (3p)	XXVI	6.25 (2p) ^a	0.10 (3p); 0.15 (3p)
XVII ^c	6.8 (2p)		XXXVII	6.20 (2p) ^a	0.10 (3p); 0.15 (3p)
XVIIIa ^c	5.6 (1p)	0.20 (6p)			

^a Solvant CCl_4 . ^b Solvant CD_3COCD_3 . ^c Solvant CD_3SOCD_3 . ^d Centre de la partie AB du système ABX pour les composés IX-XVII, XIX-XXVI et XXXVII. J_{AB} 10 Hz; $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz; pour XVIII, q, J_{AX} 1.5 Hz.

les protons MCH_2 intracycliques et les protons éthyléniques, et par deux singulets pour les groupes méthyles inéquivalents liés à l'hétéroatome comme le montre, pour l'adduit X, la Fig. 1. Le spectre de masse effectué pour le dérivé XI confirme la formule de cet adduit: il présente un pic moléculaire de faible intensité ($M^+ = 210$) et une fragmentation importante pour $M - 15$, qui caractérise la perte d'un substituant méthyle de l'atome de silicium.

La réaction d'ène-synthèse que nous proposons pour accéder aux α -silacyclopentènes peut être étendue au cas des dérivés substitués. En effet, la phényl-triazolinedione réagit sur le tétraméthyl-1,1,3,4 sila-1 cyclopentène-3 pour donner exclusivement le dérivé α -silacyclopenténique (XVIIIa) (éqn. 10).



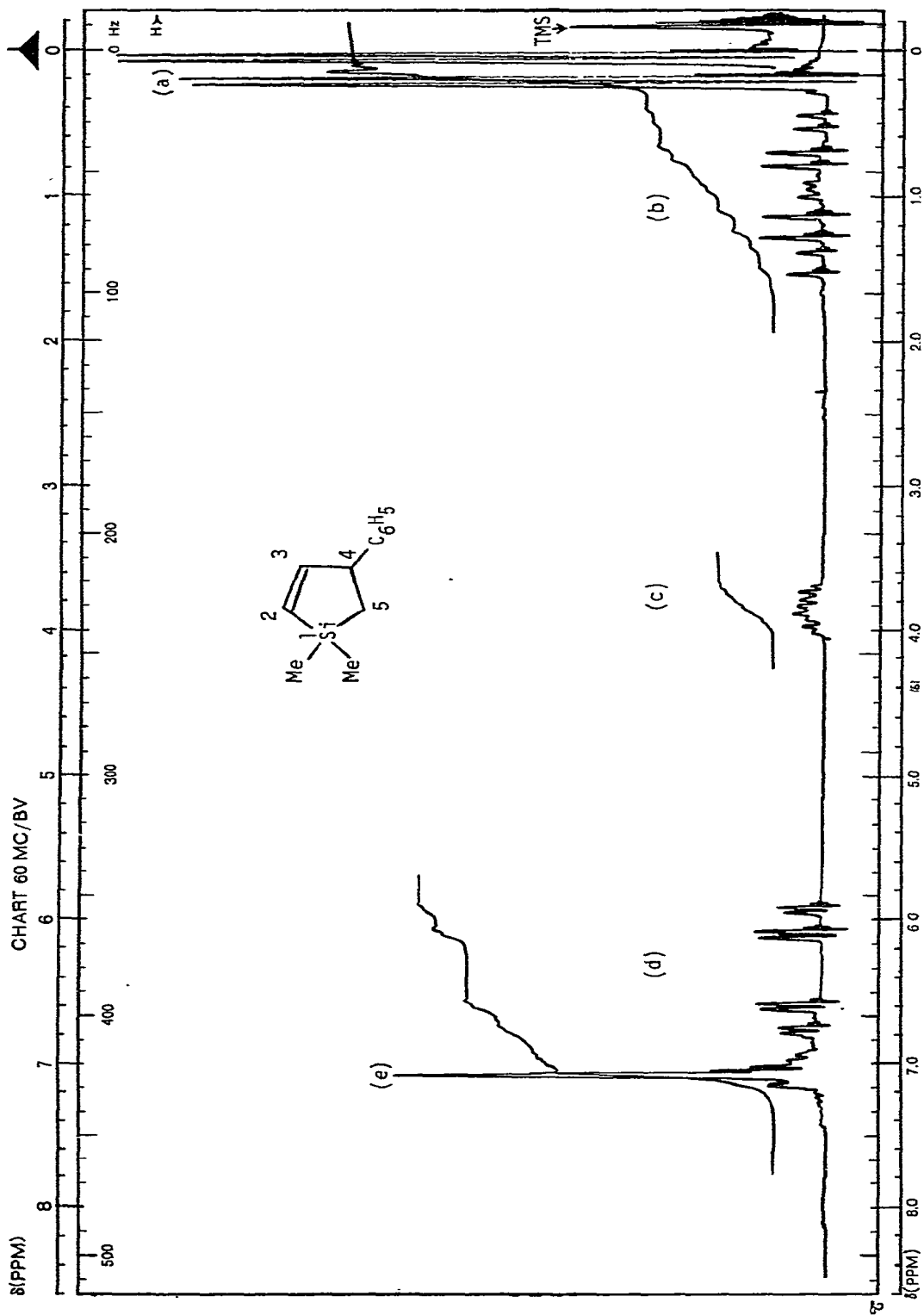
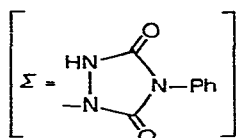
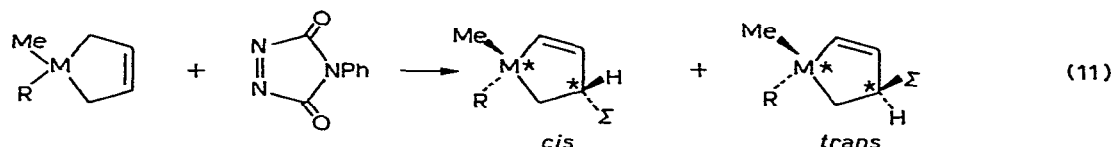


Fig. 1. Spectre de RMN de l'adduit X (solvant CCl_4). (a): singulets des groupes Me-Si; (b): partie AB du système ABX formé par les protons C(5)H et C(4)H; (c): proton 4; (d): partie A'B' du système A'B'X' formé par les protons C(2)H, C(3)H et C(4)H; (e): protons aromatique.

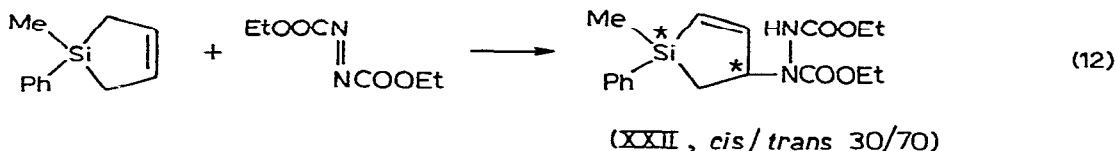
Le spectre de RMN du produit de cette réaction, exclut la présence du méthylènesilacyclopentane XVIIIb: un proton éthylénique (δ 5.6 ppm) est couplé avec trois protons méthyliques (δ 1.85 ppm, J 1.5 Hz); cette figure de couplage caractérise l'enchaînement $\text{CH}=\text{CCH}_3$.

La réaction d'ène-synthèse à partir de la phényltriazolinedione et de β -silacyclopentènes disubstitués mixtes sur l'hétéroatome est stéréosélective (éqn. 11).



(XIX: M = Si, R = Ph, *cis/trans* 30/70;
XX: M = Ge, R = *i*-Bu, *cis/trans* 40/60;
XXI: M = Ge, R = *t*-Bu, *cis/trans* 5/95)

Un énophile de configuration *trans* privilégiée [9], l'azodicarboxylate d'éthyle, conduit lui aussi à une réaction stéréosélective à partir du méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentène-3:

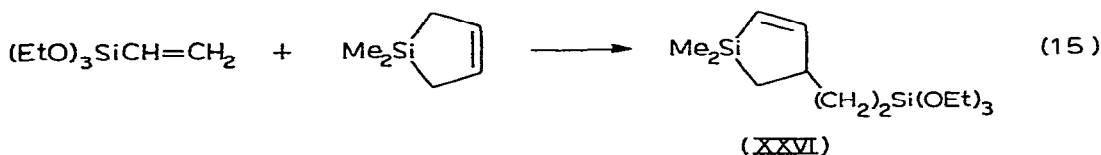
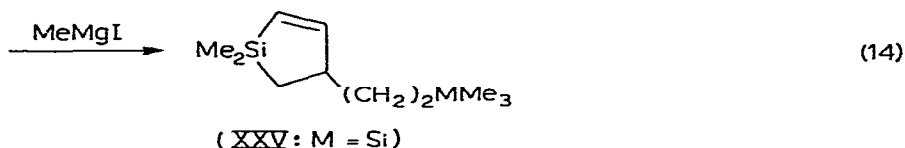
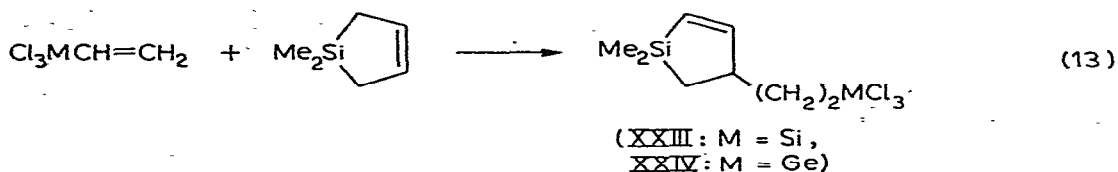


(XXII, *cis/trans* 30/70)

Le dosage des stéréoisomères *cis* et *trans* est réalisé d'après les intensités relatives des singulets des groupes méthyles non équivalents liés à l'hétéroatome (Tableau 1). L'attribution de la configuration de l'isomère le plus abondant (*trans*) responsable du signal Si-Me à champ faible, est suggérée par la comparaison des spectres de résonance du proton, des composés III et XXII. Nous remarquons, après avoir séparé les isomères III-*cis* et III-*trans*, que le groupement $-\text{N}(\text{COOEt})\text{NHCOOEt}$ provoque un déblindage des groupes méthyles liés au silicium dans l'isomère *cis*. A cause des relations spatiales comparables dans les composés III et XXII pour ces groupements, nous attribuons le singulet du groupe SiMe à champ faible sur le spectre du composé XXII à l'isomère dans lequel ce groupe est en *cis* par rapport au substituant $-\text{N}(\text{COOEt})\text{NHCOOEt}$, c'est à dire à l'isomère *trans*. Il en serait de même dans le cas des composés XIX, XX et XXI si l'on admet des effets d'anisotropie comparables.

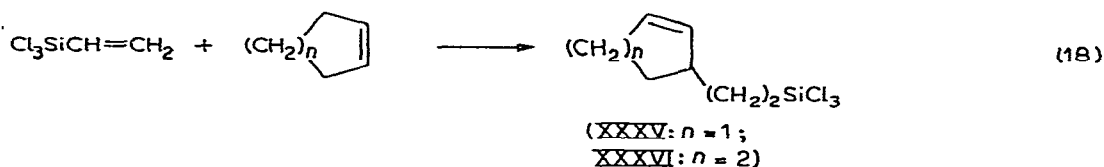
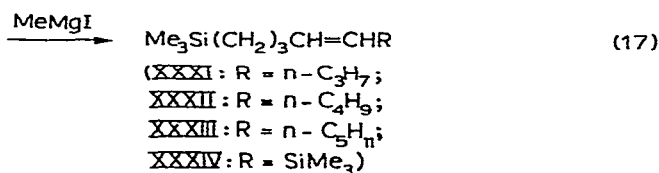
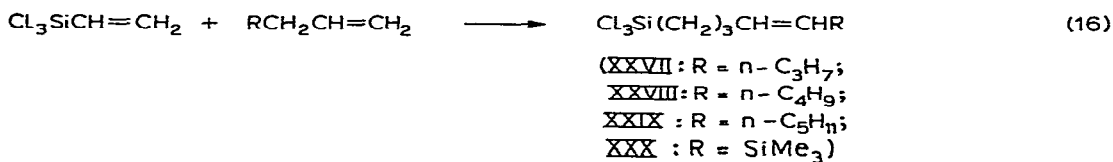
Enophiles organométalliques

Le vinyltrichlorosilane, le vinyltriéthoxysilane et le vinyltrichlorogermane, connus pour leurs bonnes propriétés diénophiles [10,11], réagissent sur les alcènes cycliques ou linéaires. En tube scellé à 250°C, avec un excès de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3, ils donnent les adduits d'ène-synthèse attendus (éqn. 13-15).



Comme les sila(ou germa)-1 cyclopentènes-2 précédents, ces dérivés sont caractérisés par une fréquence d'absorption infrarouge $\nu(\text{C}=\text{C})$ vers $1550\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$, et par leur spectre de RMN (Tableau 1).

Nous avons aussi montré [3] que le vinyltrichlorosilane réagit sur les alcènes-1 pour conduire à un mélange d'adduits linéaires *cis* et *trans*, et sur les cyclooléfines (éqn. 16-18).

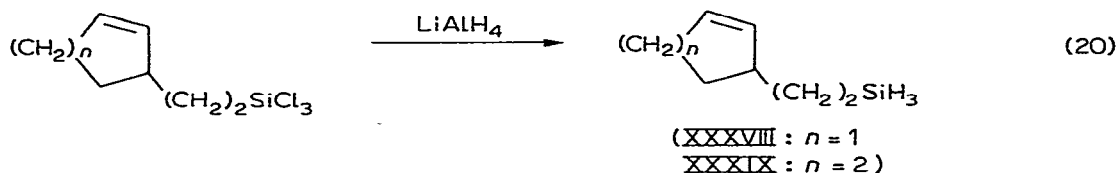
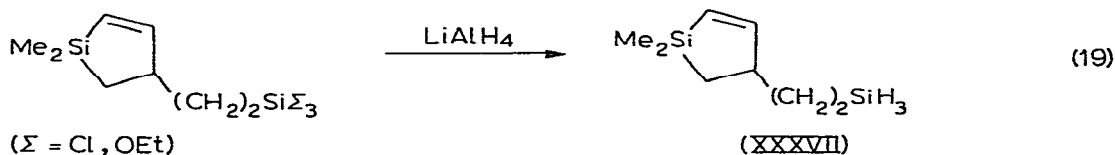


Une réaction d'ène-synthèse mettant en jeu un énophile dissymétrique, peut conduire théoriquement à deux adduits linéaire ou ramifié résultant des deux présentations possibles de l'ène et de l'énophile dans l'état de transition.

Nous avons montré par deux méthodes, la structure linéaire de ceux issus des réactions 13-18 et exclu la formation des isomères ramifiés.

(1) L'hydrogénation du dérivé XXVII donne le triméthyl n-octylsilane qui est identifié au produit de l'action du bromure de n-octylmagnésium sur le triméthyl chlorosilane. L'absence de triméthyl(méthyl-1 heptyl) silane [12] dans le produit d'hydrogénation, exclut la formation du dérivé ramifié ($R = n-C_7H_{15}$) au cours de la réaction 16. De la même façon, l'hydrogénation du dérivé XXX permet de retrouver le 1,5-bis(triméthylsilyl)pentane préparé par ailleurs à partir du triméthylchlorosilane et du dimagnésien du dibromo-1,5 pentane. La présence du composé $Me_3SiCH(CH_3)(CH_2)_3SiMe_3$ dans le produit d'hydrogénation n'est pas détectée, ce qui semble exclure dans ce cas également la formation de l'isomère ramifié au cours de la réaction d'ène-synthèse.

(2) Pour les cyclooléfines, la preuve de la structure des adduits est apportée par la RMN après réduction. L'action de l'alanate de lithium sur les composés XXIII, XXVI, XXXV et XXXVI conduit aux dérivés XXXVII, XXXVIII et XXXIX (éqn. 19 et 20) caractérisés en RMN par la figure de couplage (triplet) des protons SiH_3 . Ceci exclut les structures ramifiées, qui par réduction conduiraient à des composés pour lesquels la figure de couplage des protons SiH_3 serait un doublet.



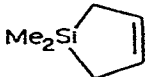
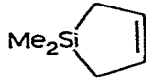
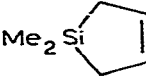
En série acyclique (réaction 16), les isomères éthyléniques du dérivé méthylé XXXIV ont été séparés par chromatographie en phase vapeur. Le dérivé *trans* (60%) est caractérisé en résonance protonique par une constante de couplage des protons éthyléniques plus élevée (18 Hz) que celle du dérivé *cis* (14 Hz).

Discussion

Nous allons étudier successivement l'influence de l'hétéroatome (Si, Ge) dans les molécules d'ène et d'énophile sur leur réactivité et sur le mécanisme de la réaction. La réaction d'ène-synthèse a été qualifiée de "no-mechanism reaction" [13] ou de "Janus faced" [14]. L'évolution du mécanisme concerté vers un processus qui ne serait plus tout à fait synchronisé peut en effet être envisagée, en particulier lorsque les espèces réagissantes permettent la stabilisation des charges apparaissant dans l'état de transition [1,9]. L'évolution vers un mécanisme radicalaire [9,15] est plausible lorsque l'entropie d'activation est favorable à la formation d'un radical allylique, ce qui paraît être le cas pour les cyclooléfines [9].

TABLEAU 2

REACTIVITE COMPAREE DE DIVERS ENES VIS A VIS DE L'AZODICARBOXYLATE D'ETHYLE (ADE) A 100°C^a

Ene	Initiateur ou inhibiteur	$k_2 \times a$ (min ⁻¹)
	sans	0.65×10^{-3}
	Peroxyde de benzoyle	11.5×10^{-3}
	galvinoxyl	0.6×10^{-3}
	sans	0.9×10^{-3}
	Peroxyde de benzoyle	1.6×10^{-2}
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	sans	11×10^{-3}
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Peroxyde de benzoyle	11.5×10^{-3}
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	galvinoxyl	12×10^{-3}
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	sans	3×10^{-3}
$\text{Me}_3\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	sans	2.5×10^{-3}

^a L'évolution de la réaction est suivie par RMN (solvant CCl_4). Les solutions placées en tubes scellés sont maintenues à 100°C. L'ène et L'énophile sont utilisés en proportion stoechiométrique et les concentrations initiales (a) sont les mêmes dans tous les cas. Les courbes $a/a - x = f(\text{temps})$ en début de réaction sont en bon accord avec des cinétiques du second ordre.

Enes organométalliques

Par une étude cinétique mettant en jeu l'ADE, nous avons comparé la réactivité des ènes organométalliques A, B et C (Tableau 2).

L'atome de silicium du diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentènes-3 (C, R = Me) semble avoir peu d'influence sur la réactivité des électrons π de cette molécule vis à vis de l'ADE. Cet ène et le cyclopentène possèdent en effet pour cette réaction des constantes de vitesse voisines. Par contre, en série linéaire, l'allyltriméthylsilane est trois fois plus réactif que l'hexène-1.

En série carbonée, il a été montré que la réactivité d'un ène (vis à vis de l'ADE) est accrue par la présence d'un substituant Me sur le carbone-2. La charge partielle qui apparaît sur cet atome serait alors stabilisée dans l'état de transition [9]. Ainsi, l'isobutène est plus réactif que le butène-1 et le méthyl-2 butène-2 plus réactif que le pentène-1. L'effet inverse est observé en série siliciée: l'isopropényltriméthylsilane (B, R = Me, M = Si) est moins réactif vis à vis de l'ADE que l'allyltriméthylsilane. Ce résultat semble lié à la disponibilité plus faible des

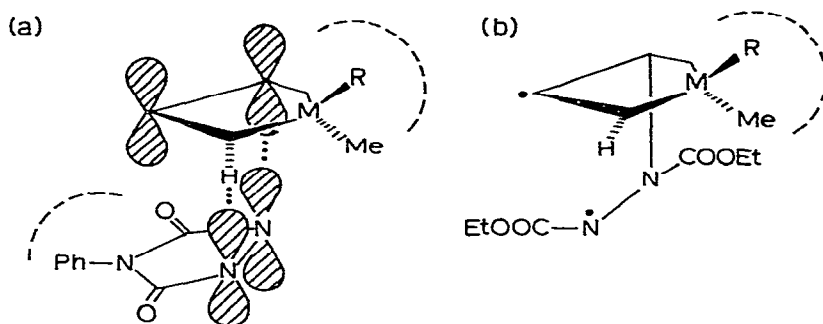


Fig. 2. Etats de transition envisagés pour les réactions 11 et 12.

électrons π dans l'isopropénylsilane par rapport à l'allyltriméthylsilane à cause du retour de ces électrons sur les orbitales $3d$ vacantes du silicium, phénomène électronique caractéristique des vinylsilanes [16].

Alors que la présence d'initiateur ou d'inhibiteur de radicaux est sans effet sur la constante de vitesse de la réaction entre l'ADE et l'allyltriméthylsilane, il n'en est pas de même en série silacyclopenténique: l'introduction d'un initiateur de radicaux multiplie par 17 cette constante. Ce même effet est également observé pour le cyclopentène, et la possibilité de l'évolution du mécanisme concerté d'ène-synthèse vers un processus radicalaire a été envisagé par Thaler et Franzus [9]. Toutefois, l'absence de dérivé cyclobutanique issu de la duplication du biradical intermédiaire, dans le produit de ces réactions, montre que le degré élevé d'organisation dans l'état de transition est conservé [1,17]. Cette hypothèse est en accord avec la grande stéréospécificité [18,19], et l'entropie d'activation négative [20] de la réaction d'ène-synthèse.

Nous avons montré [4,21] que l'action d'énophiles azoïques sur les méthyl-1 (phényl ou butyl)-1 sila(ou germa)-cyclopentènes-3 est stéréosélective (60-95%) à partir d'un énophile de configuration *cis* (PTD) (éqn. 11) ou d'un énophile de configuration *trans* (ADE) (éqn. 12). La stéréosélectivité des réactions 11 et 12 peut s'expliquer par un état de transition hautement organisé, orienté selon la structure de l'énophile vers un transfert électronique concerté ou vers un processus radicalaire (Fig. 2).

La Fig. 2a représente l'état de transition proposé pour les réactions entre la PTD et les ènes du type C dans lequel R est en *trans* par rapport à l'énophile (*endo*-R-*trans*). Cet état qui conduit aux stéréoisomères *trans* XIX, XX et XXI est favorisé stériquement par rapport à l'état *endo*-R-*cis*. L'état *exo*-R-*trans*, pour lequel le groupe NPh de l'énophile serait à proximité du substituant méthyle porté par l'hétéroatome M, paraît moins probable que l'état *endo* correspondant. L'état *exo*-R-*cis* par contre, est difficile à concevoir à partir des modèles moléculaires. L'anhydride maléique conduirait à un mécanisme concerté analogue [1,19].

Pour l'ADE (Fig. 2b) la possibilité d'une évolution vers un processus radicalaire, bien que hautement organisé, peut être envisagée. L'attaque de l'énophile par la face la moins encombrée du cycle expliquerait alors la stéréosélectivité de la réaction 12.

Pour les ènes linéaires, la stéréosélectivité des réactions 2 et 3 peut être attribuée à l'accoissement des contraintes stériques dans les états de transition con-

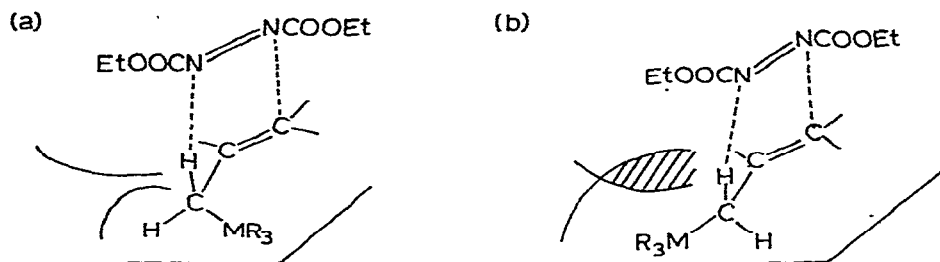


Fig. 3. Etats de transition conduisant à la formation des adduits III-V, *cis* (a) et *trans* (b).

duisant aux isomères *trans*, à partir des deux énophiles ADE et PTD. L'état de transition *endo* serait privilégié [19], et la géométrie optimum obtenue en tournant l'axe de la liaison carbone—hydrogène allylique parallèlement aux orbitales *p* des doubles liaisons, ce qui favoriserait la résonance allylique [1]. Dans le cas de l'anhydride maléique (réaction 1) les deux états de transition *endo* sont également probables, aucune contrainte stérique n'intervenant sur la position du groupement R_3M . Par contre, pour les ène-synthèses réalisées avec l'ADE ou la PTD, les interactions entre les groupes R_3M — et $—COOEt$ ou $—NPh$, défavorisent l'un de ces deux états. Cette observation explique pour les réactions 2 et 3 la formation préférentielle d'un adduit *cis* issu d'un état de transition du type a (Fig. 3).

L'influence des effets stériques au cours de la réaction d'ène-synthèse se manifeste aussi par la réactivité préférentielle d'un ène *cis* avec un énophile *cis* [1]. Ceci peut expliquer la plus grande réactivité vis à vis de l'anhydride maléique, du diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 comparée à celle de l'allyltriméthylsilane.

Enophiles organométalliques

L'influence de l'hétéroatome et de ses substituants apparaît nettement dans le comportement des vinylsilanes et germanes (D) lors des réactions d'ène-synthèse comme lors des synthèses diéniques [11].

Pour les réactions de Diels—Alder entre ces molécules et des diénophiles riches en électrons, nous avons établi l'ordre de réactivité suivant, selon la nature de Σ : $Cl > EtO > H > Me$. Il faut également remarquer que le simple remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium ou de germanium accroît le pouvoir diénophile de la double liaison carbone-carbone en α [11]: ceci pourrait s'expliquer par un retour des électrons π sur les orbitales 3d (ou 4d) vacantes du silicium (ou du germanium) dont l'effet est d'appauvrir la double liaison en électrons. Ces résultats font l'objet d'une étude théorique plus approfondie*.

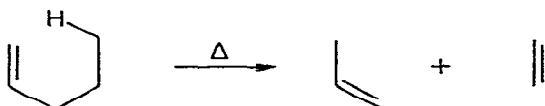
En ce qui concerne la réaction d'ène-synthèse, nous n'avons pas obtenu d'adduit entre le vinylsilane ($\Sigma = H$) ou le triméthylvinylsilane ($\Sigma = CH_3$), et le diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3. Les molécules $\Sigma_3MCH=CH_2$ possèdent une

* Travail en cours en collaboration avec C. Minot (Laboratoire de chimie théorique du Dr. Nguyen Trong Anh, Université de Paris-Sud).

activité énophile lorsque $\Sigma = \text{Cl, OR}$. Comme lors des réactions de Diels—Alder, les dérivés trichlorés sont plus réactifs que les dérivés triéthoxylés. L'activité énophile de ces molécules paraît pouvoir être liée, comme leur activité diéno-phile, à l'interaction des plus hautes orbitales occupées avec les plus basses vacantes. La formation exclusive de l'adduit linéaire dans les réactions 13, 15, 16 et 18 est en accord avec les données de la littérature [1]; l'interaction entre les deux extrémités insaturées de l'ène et de l'énophile dans l'état de transition serait due aux coefficients élevés des orbitales sur les extrémités de ces molécules.

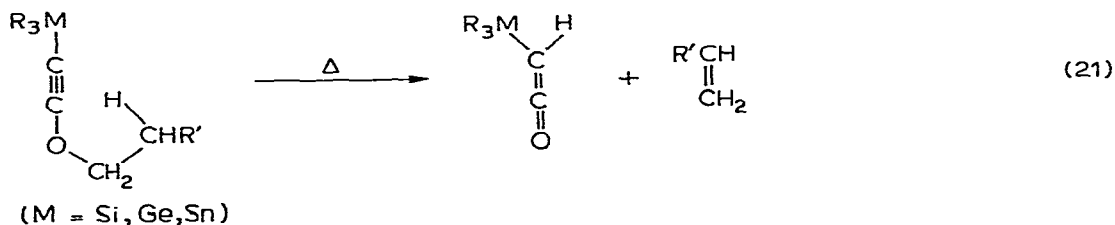
Remarque

La décomposition des oléfines par un mécanisme de rétro-ène-synthèse a généralement lieu à température élevée. Le pentène-1 se scinde en propène et éthylène à 400°C [22].



Les exemples les plus nombreux de rétro-ène-synthèses impliquent des systèmes comportant un atome d'oxygène [1]. Les éthers d'ynols, en particulier, se décomposent dès 80°C en alcène et aldocétène [23-26].

De la même façon, les éthers acétyléniques du silicium [27] et du germanium [28-30] conduisent aux cétènes organométalliques correspondants avec de bons rendements, tandis que ceux de l'étain sont obtenus très difficilement [31]



(éqn. 21). Nous avons ainsi préparé les premiers germylecétènes [28,29].

Les alcools, les thiols, les phénols, l'ammoniac, les amines, l'alanoate de lithium et le diazométhane [28,29] confrontés aux cétènes germaniés donnent des réactions caractéristiques du groupement cétène et conduisent à des composés β -fonctionnels par rapport à l'atome de germanium.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que les réactions d'ène-synthèse, dont l'étude n'avait pas été envisagée jusqu'alors en chimie organométallique, sont réalisables dans les séries du silicium et du germanium. Les meilleurs énophiles de ce type possèdent la structure $\text{Cl}_3\text{MCH}=\text{CH}_2$ et permettent d'obtenir des dérivés organométalliques δ -éthyléniques. L'utilisation d'ènes organométalliques permet de passer du groupement métal—allyle au groupement métal—vinyle. En série cyclique, ce type de réaction constitue la première voie d'accès aux germa-1

cyclopentènes-2 purs. La décomposition d'éthers d'ynols du groupe IVB conduit aux aldocétènes organométalliques correspondants et peut être considérée comme une réaction de rétro-ène-synthèse.

Partie expérimentale

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer 457; la position des bandes d'absorption est indiquée en nombre d'onde. Les spectres de résonance protonique ont été réalisés sur les appareils Varian A60 et T60. Les déplacements chimiques sont exprimés en unité δ par rapport au tétraméthylsilane. Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Girdel 3000 (gaz vecteur He, détection thermique, colonne A: 20% SE30/chrom. W, 5' $\times$ 1/4"; colonne B: 20% SE30/chrom. W, 20' $\times$ 1/4"). Les chromatographies préparatives en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil Varian—Aerograph 712 (gaz vecteur azote, détection par ionisation de flamme, colonne C: 15% SE30/chrom. W, 50' $\times$ 3/8").

Les dérivés allyliques du silicium [32] et du germanium [33] utilisés dans ce travail ont été obtenus par voie magnésienne; le vinyltrichlorogermane est synthétisé selon la méthode de Brinckman et Stone [34], et les sila(ou germa)-1 cyclopentènes-3 sont préparés selon une méthode déjà décrite [8,35].

*Anhydride (triméthylsilyl-3) allylsuccinique (I)**

5.7 g (0.05 mol) d'allyltriméthylsilane et 2.5 g (0.025 mol) d'anhydride maléique dissous dans 5 ml de benzène, sont chauffés en tube scellé pendant 36 h à 200°C. Par distillation, on recueille 1.8 g d'adduit I, rdt. 35%. Eb. 100-105°C/0.02 mm. CPV (colonne B) deux pics d'égale intensité (I *cis* et *trans*). IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1860, 1780. RMN** (CCl_4) δ (ppm): SiMe, 0.06 (s, 4.5p), 0.14 (s, 4.5p); C=CH, 5.6-6.6 (parties AB des systèmes ABX_2 *cis* et *trans*). Analyse: tr.: C, 56.73; H, 7.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ calc.: C, 56.56; H, 7.60%.

Anhydride (triméthylgermyl-3) allylsuccinique (II)

Même technique. Réactifs: 3.7 g (0.023 mol) d'allyltriméthylgermane; 1.76 g (0.018 mol) d'anhydride maléique dissous dans 5 ml de benzène. Adduit II obtenu: 1.0 g, rdt. 22%. Eb. 120-130°C/0.01 mm. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1850, 1760. RMN (CCl_4) δ (ppm): GeMe, 0.20 (s, 5p), 0.28 (s, 4p); C=CH, 5.7 à 6.5 (parties AB des systèmes ABX_2 *cis* et *trans*); Analyse: tr.: C, 46.53; H, 6.18. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Ge}$ calc.: C, 46.76; H, 6.28%.

Triméthylsilyl-1 (N,N'-éthoxycarbonyl-hydrazino)-3 propène (III)

5.7 g (0.05 mol) d'allyltriméthylsilane et 4.35 g (0.025 mol) d'azodicarboxylate d'éthyle sont chauffés à 80-100°C jusqu'à disparition de la couleur rouge orangé de l'azoïque. On obtient 6.3 g d'adduit III, rdt. 88%. Eb. 120°C/0.05 mm. CPV colonne B (235°C): III-*cis*/III-*trans* 60/40, rapport des temps de

* Selon le cas, et par souci de simplification, nous attribuons le squelette principal de la molécule soit à la partie organométallique soit à la partie purement organique.

** s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet.

rétenion $t(cis)/t(trans) = 1.121$. Ces isomères sont séparés par CPV sur la colonne C (235°C). IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3300; $\nu(\text{C=O})$ 1700, 1750; $\nu(\text{C=C})$ 1610. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: isomère III-*trans*: SiMe, 0.07 (s); OCH_2CH_3 , 1.2 (t) et 4.1 (q); NCH_2 , 4; CH=CH , 5.5-6.5, partie AB du système ABX_2 (J_{AB} 18 Hz); NH, 7.8.

Isomère III-*cis*: SiMe, 0.14 (s); OCH_2CH_3 , 1.2 (t) et 4.1 (q); NCH_2 , 4; CH=CH , 5.5-6.5 (partie AB du système ABX_2 , J_{AB} 14 Hz); NH, 7. Analyse: tr.: C, 49.66; H, 8.35; N, 9.90. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 49.97; H, 8.39; N, 9.71%.

Triméthylgermyl-1 (N,N'-éthoxycarbonyl-hydrazino)-3 propène (IV)

A partir de 4.0 g (0.0253 mol) d'allyltriméthylgermane et de 3.5 g (0.02 mol) d'azodicarboxylate d'éthyle, on obtient 5.5 g d'adduit IV, rdt. 84%. Eb. 130-134°C/0.05 mm. CPV (colonne B 240°C): IV-*cis*/IV-*trans* 70/30, $t(cis)/t(trans)$ 1.10. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3250; $\nu(\text{C=O})$ 1700; $\nu(\text{C=C})$ 1610. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: Isomère IV-*cis*: GeMe, 0.25 (s); OCH_2CH_3 , 1.25 (t) et 4.1 (q); NCH_2 , 4.1; CH=CH , 5.5-6.4 (partie AB du système ABX_2 , J_{AB} 13 Hz); NH, 7.2. Isomère IV-*trans*: GeMe, 0.18 (s); OCH_2CH_3 , 1.25 (t) et 4.1 (q); NCH_2 , 4.1; CH=CH , 5.5-6.4 (partie AB du système ABX_2 , J_{AB} 17 Hz); NH, 7.2. Analyse: tr.: C, 43.18; H, 7.21; N, 8.53. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ge}$ calc.: C, 43.29; H, 7.27; N, 8.41%.

Triéthylgermyl-1 (N,N'-éthoxycarbonyl-hydrazino)-3 propène (V)

A partir de 3.6 g (0.02 mol) d'allyltriéthylgermane et de 3.48 g (0.02 mol) d'azodicarboxylate d'éthyle, on obtient 5.2 g d'adduit V, rdt. 73%. Eb. 155-160°C/0.01 mm. CPV: décomposition. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3250; $\nu(\text{C=O})$ 1700; $\nu(\text{C=C})$ 1600 (faible). RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: GeEt, 1 (massif); OCH_2CH_3 , 1.3(t) et 4.1(q); NCH_2 , 4.1; CH=CH , 5.5-6.6 (parties AB des systèmes ABX_2 *cis* et *trans*); NH, 7.5; une deuxième irradiation à 250 Hz permet d'identifier chaque isomère: isomère V-*cis* (70%), 6.1 (système AB centré, J_{AB} 13 Hz); isomère V-*trans* (30%), 5.95 (pic unique). Analyse: tr.: C, 48.02; H, 8.14; N, 7.47. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ge}$ calc.: C, 48.04; H, 8.06; N, 7.47%.

Triméthylsilyl-1 (phényl-4 urazolyle)-3 propène (VI)

A une solution benzénique de 1.0 g (0.0088 mol) d'allyltriméthylsilane, on ajoute une solution dans le même solvant de 0.76 g (0.0044 mol) de phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5 (PTD) [36]. Après disparition de la couleur rouge intense de l'azoïque, le benzène est chassé sous pression réduite. On obtient 1.2 g d'adduit VI, rdt. 95% (huile très visqueuse). IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3150; $\nu(\text{C=O})$ 1750, 1700; $\nu(\text{C=C})$ 1600, 1610. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, 0.10 (s); NCH_2 , 4 (massif); CH=CH , 5.4-6.4 (partie AB du système ABX_2 . Après irradiation des protons X (240 Hz) on observe la présence d'un seul système AB, J_{AB} 14 Hz); NC_6H_5 , 7.3; NH, 8.7. Analyse: tr.: C, 57.98; H, 6.32; N, 14.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 58.09; H, 6.62; N, 14.52%.

Triéthylgermyl-1 (phényl-4 urazolyle)-3 propène (VII)

Réactifs: 1.8 g (0.01 mol) d'allyltriéthylgermane 0.86 g (0.0044 mol) de PTD. On obtient 1.5 g d'adduit VII, rdt. 85% (huile jaune). IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3100-3200; $\nu(\text{C=O})$ 1770, 1700; $\nu(\text{C=C})$ 1590, 1600. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: GeEt, 1 (massif); NCH_2 , 4 (massif); CH=CH , 5-6.5 (partie AB

du système ABX_2 . Après irradiation des protons X (240 Hz) on observe un seul système AB , J_{AB} 13 Hz; NPh, 7.3; NH, 9.3. Analyse: tr.: C, 54.16; H, 6.76; N, 11.17. $C_{17}H_{25}N_3O_2Ge$ calc.: C, 54.30; H, 6.70; N, 11.17%.

Triméthylsilyl-2 (N,N'-éthoxycarbonyl-hydrazino)-3 propène (VIII)

A partir de 5.7 g (0.05 mol) d'isopropényltriméthylsilane [37] et de 4.35 g (0.025 mol) d'ADE, on obtient 5.5 g d'adduit VIII, rdt. 76%. Eb. 108°C/0.01 mm. IR (cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3300, $\nu(C=O)$ 1700-1750. RMN (CCl_4) δ (ppm): SiMe, 0.10 (s); OCH_2CH_3 , 1.25 (t), 4.1 (q); NCH_2 , 4.1; $C=CH_2$, 5.5; NH, 7.2. Analyse: tr.: C, 50.09; H, 8.27; N, 9.84. $C_{12}H_{24}N_2O_4Si$ calc.: C, 49.97; H, 8.39; N, 9.71%.

Diméthyl-1,1 hydroxyméthyl-4 sila-1 cyclopentène-2 (IX)

6.0 g de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 (0.053 mol), 2.8 g de polyoxyméthylène en poudre (0.094 mol de CH_2O) et 5 ml d'éthanol sont chauffés en tube scellé pendant 24 h à 175°C. Par distillation, on recueille 1.5 g d'adduit IX, rdt. 20%. IR (cm^{-1}): $\nu(O-H)$ 3350; $\nu(C=C)$ 1550. RMN (CCl_4) δ (ppm): SiMe, 0.13 (s, 3p); 0.17 (s, 3p); C(5)H, 0.6 (massif); C(4)H 2.8 (massif); OCH_2 , 3.45 (m); OH, 3.6; C(2)H et C(3)H, 6.3 (centre de la partie AB du système ABX formé par C(2)H, C(3)H et C(4)H, J_{AB} 10 Hz, J_{AX} 2 Hz). Analyse: tr.: C, 59.04; H, 9.87. $C_7H_{14}OSi$ calc.: C, 59.09; H, 9.92%.

Diméthyl-1,1 phényl-4 sila-1 cyclopentène-2 (X)

A une solution de 33.6 g (0.3 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 dans 400 ml de THF portée à la température du reflux, on ajoute sous agitation magnétique, lentement et simultanément une solution de 23.4 g (0.2 mol) de nitrite d'isoamyle dans 200 ml de THF, et une solution de 27.4 g d'acide anthranilique dans 200 ml du même solvant. Après avoir chassé le solvant sous pression réduite, on recueille par distillation 6.1 g d'adduit X, rdt. 16%. Eb. 70°C/0.1 mm; n_D^{20} 1.5226; d_4^{20} 0.9507. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(C=C-H)$ 3020; $\nu(C=C)$ 1600, 1550. RMN (CCl_4) δ (ppm) (voir Fig. 1): SiMe, 0.18 (s, 3p), 0.23 (s, 3p); C(5)H, 1.0 (centre de la partie AB du système ABX formé par les protons C(5)H et C(4)H; C(4)H, 3.8; C(2)H, C(3)H, 6.3 (centre de la partie $A'B'$ du système $A'B'X$ formé par les protons C(2)H, C(3)H et C(4)H, $J_{A'B'}$ 10 Hz, $J_{A'X} \simeq J_{B'X} \simeq 2$ Hz); protons aromatiques, 7.1. Analyse: tr.: C, 76.39; H, 8.31. $C_{12}H_{16}Si$ calc.: C, 76.52; H, 8.56%.

Anhydride (diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-2 yle-4)succinique (XI)

4.0 g (0.0357 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 et 2.0 g (0.0204 mol) d'anhydride maléique dissous dans 5 ml de benzène sont chauffés en tube scellé à 150°C pendant 48 h. Par distillation, on recueille 2.5 g d'adduit XI, rdt. 58%. Eb. 118°C/0.05 mm; n_D^{20} 1.4960; d_4^{20} 1.1246. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(C=O)$ 1850, 1770; $\nu(C=C)$ 1550. RMN (CCl_4) δ (ppm): SiMe, 0.16 (s, 3p), 0.23 (s, 3p); C(5)H, 0.75 (centre de la partie AB du système ABX formé par les protons C(5)H et C(4)H; $CHC=O$, 2.7; C(4)H, 3.4; C(2)H et C(3)H, 6.3 (centre de la partie $A'B'$ du système $A'B'X$ formé par les protons C(2)H, C(3)H et C(4)H qui devient $A'B'$ par irradiation à 200 Hz, $J_{A'B'}$ 10 Hz, $J_{A'X} \simeq J_{B'X} \simeq 2$ Hz). Spectre de masse: pic moléculaire: M^+ 210, pics principaux M 195, 167, 151 m/e . Analyse: tr.: C, 57.27; H, 6.71. $C_{10}H_{14}O_3Si$ calc.: C, 57.11; H, 6.71%.

Diméthyl-1,1 (N,N'-éthoxycarbonyl-hydrazino)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XII)

A partir de 5.6 g (0.05 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 et de 4.35 g (0.025 mol) d'ADE, on obtient 4.8 g d'adduit XII, rdt. 67%. Eb. 120°C/0.02 mm (liquide très visqueux); n_D^{20} 1.4780. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3300; $\nu(\text{C=O})$ 1680-1760; $\nu(\text{C=C})$ 1560. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, 0.14 (s, 3p), 0.19 (s, 3p); C(5)H, 0.8; OCH_2CH_3 , 1.2 (t), 4 (q); C(4)H, 5.1; C(2)H et C(3)H, 6.2 (partie AB du système ABX formé par les protons C(2)H, C(3)H, C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \simeq J_{BX} \simeq 2$ Hz); NH, 7.1. Analyse: tr.: C, 50.22; H, 7.54; N, 9.90. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 50.32; H, 7.74; N, 9.78%.

Diméthyl-1,1 (N,N'-éthoxycarbonyl-hydrazino)-4 germa-1 cyclopentène-2 (XIII)

A partir de 3.8 g (0.0242 mol) de diméthyl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 et de 3.8 g (0.0218 mol) d'ADE, on obtient 3.8 g d'adduit XIII, rdt. 53%. Eb. 137°C/0.02 mm (liquide très visqueux); n_D^{20} 1.4888. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3250; $\nu(\text{C=O})$ 1740-1670; $\nu(\text{C=C})$ 1560. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: GeMe, 0.30 (s, 3p), 0.35 (s, 3p); C(5)H, 1.1; OCH_2CH_3 , 1.25 (triplet dédoublé), 4.15 (quartet dédoublé); C(4)H, 5.3; C(2)H, C(3)H, 6.45 (partie AB du système ABX formé par les protons C(2)H, C(3)H et C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \simeq J_{BX} \simeq 2$ Hz); NH, 7.2. Analyse: tr.: C, 43.49; H, 6.63; N, 8.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ge}$ calc.: C, 43.55; H, 6.70; N, 8.47%.

Diméthyl-1,1 (phényl-4 urazolyle)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XIV)

A partir de 2.4 g (0.0214 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 et de 2.2 g (0.0127 mol) de PTD, on obtient 3.3 g d'adduit XIV, rdt. 92%. Recristallisation dans le mélange CCl_4 /pentane. F. 131°C. IR (CCl_4) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3150; $\nu(\text{C=O})$ 1750, 1650; $\nu(\text{C=C})$ 1600. RMN (CD_3COCD_3) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, 0.20 (s, 3p), 0.27 (s, 3p); C(5)H, 1.5-0.6; C(4)H, 5.30; C(2)H et C(3)H, 6.50 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \simeq J_{BX} \simeq 2$ Hz); protons aromatiques 7.5; NH, 9. Analyse: tr.: C, 58.35; H, 5.84; N, 14.70. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 58.50; H, 5.96; N, 14.62%.

Diphényl-1,1 (phényl-4 urazolyle)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XV)

A partir de 1.0 g (0.0042 mol) de diphényl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 et de 0.525 g (0.0030 mol) de PTD, on obtient 0.95 g d'adduit XV, rdt. 77%. Recristallisation dans le mélange CCl_4 /THF/pentane. F. 164°C. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3400; $\nu(\text{C=O})$ 1750, 1670; $\nu(\text{C=C})$ 1580, 1550. RMN (CD_3SOCD_3) $\delta(\text{ppm})$: C(5)H, 0.8-1.8; C(4)H, 5.3; C(2)H, C(3)H, 6.8 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H); protons aromatiques 7.5; NH, 10.5. Analyse: tr.: C, 69.56; H, 5.45. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 70.04; H, 5.14%.

Diméthyl-1,1 (phényl-4 urazolyle)-4 germa-1 cyclopentène-2 (XVI)

A partir de 0.80 g (0.051 mol) de diméthyl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 et de 0.525 g (0.0030 mol) de PTD, on obtient 0.85 g d'adduit XVI, rdt. 85%. Recristallisation dans le mélange CCl_4 /pentane. F. 138°C. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3400; $\nu(\text{C=O})$ 1750, 1670; $\nu(\text{C=C})$ 1580, 1600. RMN (CD_3COCD_3) $\delta(\text{ppm})$: GeMe, 0.37 (s, 3p), 0.43 (s, 3p); C(5)H, 1.2 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H); C(4)H, 5.3; C(2)H, C(3)H, 6.55 (centre de la partie A'B' du système A'B'X formé par leur couplage

avec C(4)H; protons aromatiques 7.5; NH, 8.7. Analyse: tr.: C, 50.81; H, 5.16. $C_{14}H_{17}N_3O_2Ge$ calc.: C, 50.66; H, 5.16%.

Diphényl-1,1 (phényl-4 urazolyle)-4 germa-1 cyclopentène-2 (XVII)

A partir de 1.4 g (0.005 mol) de diphényl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 et de 0.525 g (0.003 mol) de PTD, on obtient 1.0 g d'adduit XVII, recristallisé dans le mélange CCl_4 /THF/pentane, rdt. 74%. F. 169°C. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3400; $\nu(C=O)$ 1750, 1670; $\nu(C=C)$ 1580. RMN (CD_3SOCD_3 peu soluble) $\delta(ppm)$: C(5)H, 1.0-2.2; C(4)H, 5.3; C(2)H, C(3)H, 6.8; protons aromatiques 7.5; NH, 10.5. Analyse: tr.: C, 62.97; H, 4.41. $C_{24}H_{21}N_3O_2Ge$ calc.: C, 63.20; H, 4.64%.

Tétraméthyl-1,1,3,4 (phényl-4 urazolyle)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XVIIIa)

A partir de 0.80 g (0.0057 mol) de tétraméthyl-1,1,3,4 sila-1 cyclopentène-3 et de 0.525 g (0.003 mol) de PTD, on obtient 0.80 g d'adduit XVIIIa, recristallisé dans le mélange CCl_4 /pentane, rdt. 81%. F. 172°C. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3400; $\nu(C=O)$ 1750, 1670; $\nu(C=C)$ 1600, 1590. RMN (CD_3COCD_3) $\delta(ppm)$: SiMe, 0.20 (s, 6p); C(5)H, 1.2; C(4)Me, 1.65 (s, 3p); C(3)Me, 1.9 (d, J 1.5 Hz); C(2)H, 5.6 (q, 1p, $J_{AX} \approx 1.5$ Hz); protons aromatiques 7.5; NH, 10.3. Analyse: tr.: C, 60.58; H, 6.67. $C_{16}H_{21}N_3O_2Si$ calc.: C, 60.92; H, 6.72%.

Méthyl-1 phényl-1 (phényl-4 urazolyle)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XIX)

A partir de 0.50 g (0.0029 mol) de méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentène-3 et de 0.50 g (0.0028 mol) de PTD on obtient 0.70 g d'adduit XIX, recristallisé dans le mélange CCl_4 /pentane, rdt. 72%. F. 85°C. RMN (CD_3COCD_3) $\delta(ppm)$: SiMe, 0.50 (s, 0.9p), 0.56 (s, 2.1p); C(5)H, 0.8-1.8; C(4)H, 5.4; C(2)H, C(3)H, 6.6 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz); protons aromatiques 7.5. Analyse: tr.: C, 64.90; H, 5.34. $C_{19}H_{19}N_3O_2Si$ calc.: C, 65.30; H, 5.48%.

Méthyl-1 isobutyl-1 (phényl-4 urazolyle)-4 germa-1 cyclopentène-2 (XX)

A partir de 0.53 g (0.0267 mol) de méthyl-1 isobutyl-1 germa-1 cyclopentène-3 et de 0.43 g (0.0024 mol) de PTD, on obtient 0.65 g d'adduit XX, recristallisé dans le mélange CCl_4 /pentane, rdt. 72%. F. 80°C. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3450, 3200; $\nu(C=O)$ 1770, 1700; $\nu(C=C)$ 1600. RMN (CD_3COCD_3) $\delta(ppm)$: GeMe, 0.33 (s, 1.2p), 0.40 (s, 1.8p); C(5)H et groupe isobutyle 0.8-2. C(4)H, 5.3; C(2)H et C(3)H, 6.8; protons aromatiques 7.5.

Méthyl-1 tertibutyl-1 (phényl-4 urazolyle)-4 germa-1 cyclopentène-2 (XXI)

A partir de 0.53 g (0.0027 mol) de méthyl-1 tertibutyl-1 germa-1 cyclopentène-3 et de 0.43 g (0.0024 mol) de PTD, on obtient 0.75 g d'adduit XXI, recristallisé dans le mélange CCl_4 /pentane, rdt. 83%. F. 110-115°C. IR (pastille KBr) (cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3450, 3150; $\nu(C=O)$ 1770, 1700; $\nu(C=C)$ 1600. RMN (CD_3COCD_3) $\delta(ppm)$: GeMe, 0.33 (s, 0.15p), 0.40 (s, 2.85p); t-Bu, 1.1; C(5)H, 0.8-1.6; C(4)H, 5.3; C(2)H et C(3)H, 6.6 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz); protons aromatiques 7.5.

Méthyl-1 phényl-1 (*N,N'*-éthoxycarbonyl-hydrazino)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XXII)

A partir de 0.60 g (0.00245 mol) de méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentène-3 et de 0.50 g (0.0029 mol) d'ADE, on obtient 0.75 g d'adduit XXII (huile très visqueuse), rdt. 87%. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3250; $\nu(\text{C=O})$ 1670-1770; $\nu(\text{C=C})$ 1550, 1570. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, 0.42 (s, 0.9p), 0.47 (s, 2.1p); OCH_2CH_3 , 1.2 (t), 4.1 (q); C(5)H, 0.8-1.6; C(4)H, 5.3; C(2)H et C(3)H, 6.5 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz); protons aromatiques, 7.3. Analyse: tr.: C, 58.49; H, 7.02; N, 8.10. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 58.59; H, 6.94; N, 8.06%.

Diméthyl-1,1 (trichlorosilyl-2 éthyl)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XXIII)

18 g (0.112 mol) de vinyltrichlorosilane et 18 g (0.16 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 sont chauffés à 260°C en tube scellé et sous atmosphère d'azote pendant 60 h. Par distillation, on obtient 16.1 g d'adduit XXIII, rdt. 60%. Eb. 85°C/0.2 mm; n_D^{20} 1.4820; d_4^{20} 1.1427. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{C=C-H})$ 3000; $\nu(\text{C=C})$ 1550. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe 0.13 (s, 3p), 0.18 (s, 3p); $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$ et C(5)H, 0.3-2; proton 4, 2.7; C(2)H et C(3)H, 6.25 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H ($J_{AB} = 10$ Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz)). On obtient le système AB par irradiation à 170 Hz. Analyse: tr.: C, 34.98; H, 5.48; Cl, 38.97. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Si}_2$ calc.: C, 35.10; H, 5.52; Cl, 38.85%.

Diméthyl-1,1 (trichlorogermyl-2 éthyl)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XXIV)

3.0 g (0.0146 mol) de vinyltrichlorogermane et 3.0 g (0.027 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3, sont chauffés à 230°C en tube scellé sous atmosphère d'azote pendant 48 h. Par distillation, on recueille 1.90 g d'adduit XXIV, rdt. 41%. Eb. 85-88°C/0.1 mm; n_D^{20} 1.5073; d_4^{20} 1.3385. IR (CCl_4) (cm^{-1}): $\nu(\text{C=C})$ 1560. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, 0.15 (s, 3p), 0.20 (s, 3p); C(5)H, 0.3-1.3; $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2$, 1.1-2.4; C(4)H, 2.7; C(2)H et C(3)H, 6.3 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz). Analyse: tr.: C, 30.12; H, 4.68; Cl, 33.58. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{SiGe}$ calc.: C, 30.19; H, 4.75; Cl, 33.42%.

Diméthyl-1,1 (triméthylsilyl-2 éthyl)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XXV)

13.5 g (0.05 mol) d'adduit XXIII sont traités par un excès d'iodure de méthylmagnésium en solution étherée. Après hydrolyse, on recueille par distillation 8.6 g du composé XXV. Eb. 107°C/25 mm, rdt. 80%. IR (CCl_4) (cm^{-1}): $\nu(\text{C=C})$ 1560. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, -0.02 (s, 9p), 0.10 (s, 3p), 0.15 (s, 3p); $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$, 0.3-1.6; C(4)H, 2.6; C(2)H et C(3)H, 6.25 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz). Analyse: tr.: C, 62.18; H, 11.32. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ calc.: C, 62.17; H, 11.38%.

Diméthyl-1,1 (triéthoxysilyl-2 éthyl)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XXVI)

15 g (0.134 mol) de diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentène-3 et 19 g (0.1 mol) de vinyltriéthoxysilane sont chauffés à 225°C en tube scellé pendant 60 h. Par distillation, on recueille 4.5 g d'adduit XXVI, rdt. 15%. Eb. 77-80°C/0.01 mm. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{C=C-H})$ 3010; $\nu(\text{C=C})$ 1560. RMN (CCl_4) $\delta(\text{ppm})$: SiMe, 0.10 (s, 3p), 0.15 (s, 3p); C(5)H et $(\text{CH}_2)_2\text{Si}$, 0.3-1; OCH_2CH_3 , 1.2 (t), 3.8 (q); C(4)H, 2.5; C(2)H et C(3)H, 6.25 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \approx J_{BX} \approx 2$ Hz).

Trichlorosilyl-1 octène-4 (XXVII)

22 g (0.136 mol) de vinyltrichlorosilane et 22 g (0.26 mol) d'hexène-1 sont chauffés à 250°C en tube scellé pendant 48 h. Par distillation, on recueille 20 g d'adduit XXVII, rdt. 60%. Eb. 70°C/0.1 mm. RMN (CCl₄) δ (ppm): C=CH, 5.4. Analyse: tr.: C, 39.20; H, 6.27; Cl, 43.42. C₈H₁₅Cl₃Si calc.: C, 39.11; H, 6.15; Cl, 43.30%.

Trichlorosilyl-1 nonène-4 (XXVIII)

Selon la même technique, 14 g (0.086 mol) de vinyltrichlorosilane sont traités par 19.6 g (0.2 mol) d'heptène-1. On obtient 13.5 g d'adduit XXVIII, rdt. 60%. Eb. 74°C/0.1 mm. RMN (CCl₄) δ (ppm): C=CH, 5.4. Analyse: tr.: C, 41.64; H, 6.42; Cl, 40.94. C₉H₁₇Cl₃Si calc.: C, 41.63; H, 6.60; Cl, 40.95%.

Trichlorosilyl-1 décène-4 (XXIX)

Selon la même technique, on fait réagir 18 g (0.111 mol) de vinyltrichlorosilane et 24 g (0.214 mol) d'octène-1. On recueille 7 g d'adduit XXIX, rdt. 23%. Eb. 93°C/0.2 mm. RMN (CCl₄) δ (ppm): C=CH, 5.4. Analyse: tr.: C, 43.79; H, 7.00; Cl, 38.42. C₁₀H₁₉Cl₃Si calc.: C, 43.88; H, 7.00; Cl, 38.86%.

Triméthylsilyl-1 trichlorosilyl-5 pentène-1 (XXX)

Selon la même technique, on fait réagir 32.2 g (0.2 mol) de vinyltrichlorosilane et 31 g (0.27 mol) d'allyltriméthylsilane. On recueille 17.5 g d'adduit XXX, rdt. 38%. Eb. 67-69°C/0.5 mm. CPV (colonne B 220°C) deux isomères 1 (60%) et 2 (40%), rapport des temps de rétention: t_2/t_1 1.10. IR (film liquide) (cm⁻¹): ν (C=C) 1600. RMN (CCl₄) δ (ppm): SiMe, 0.06 (s, 5.4p), 0.12 (s, 3.6p); C=CH, 5.3-6.4. Analyse: tr.: C, 34.94; H, 6.08; Cl, 38.54. C₈H₁₇Cl₃Si₂ calc.: C, 34.84; H, 6.21; Cl, 38.57%.

Triméthylsilyl-1 octène-4 (XXXI)

15 g (0.061 mol) de dérivé XXVII sont traités par un excès d'iodure de méthylmagnésium en solution étherée. Après hydrolyse, on recueille par distillation 11 g de produit XXXI, rdt. 98%. Eb. 85°C/15 mm. RMN (CCl₄) δ (ppm): SiMe, -0.02 (s, 9p); C=CH, 5.25. Analyse: tr.: C, 71.45; H, 12.94. C₁₁H₂₄Si calc.: C, 71.65; H, 13.12%.

Triméthylsilyl-1 nonène-4 (XXXII)

12 g (0.046 mol) de dérivé XXVIII sont méthylés par un excès d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther. Après traitements habituels, on obtient par distillation 8.3 g de produit XXXII, rdt. 91%. Eb. 108°C/23 mm. RMN (CCl₄) δ (ppm): SiMe, 0.02 (s, 2p); C=CH, 5.25. Analyse: tr.: C, 72.64; H, 13.32. C₁₂H₂₆Si calc.: C, 72.64; H, 13.20%.

Triméthylsilyl-1 décène-4 (XXXIII)

5.5 g (0.02 mol) d'adduit XXIX sont traités par un excès d'iodure de méthylmagnésium en solution étherée. Après traitements habituels, on recueille par distillation 3.15 g de dérivé XXXIII, rdt. 74%. Eb. 120°C/18 mm. RMN (CCl₄) δ (ppm): SiMe, -0.02 (s, 9p); C=CH, 5.25. Analyse: tr.: C, 73.20; H, 13.35. C₁₃H₂₈Si calc.: C, 73.49; H, 13.28%.

Bis-triméthylsilyl-1,5 pentène-1 (XXXIV)

17 g (0.062 mol) d'adduit XXX sont traités par un excès d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther. Après traitements habituels, on obtient 12 g de dérivé XXXIV, rdt. 91%. Eb. 97°C/20 mm. Les isomères *cis* et *trans* ont été séparés par chromatographie préparative phase vapeur (colonne C 145°C) *cis/trans* 40/60, rapport des temps de rétention $t(cis)/t(trans)$ 1.10 (colonne B 180°C). RMN (CCl_4) δ (ppm): dérivé XXXIV-*trans*: SiMe, -0.01 (s, 9p), 0.03 (s, 9p); C=CH, 5.7 (centre de la partie AB du système ABX_2 formé par couplage avec les protons en α , et devenant AB après irradiation à 120 Hz, J_{AB} 18 Hz); dérivé XXXIV-*cis*: SiMe, -0.02 (s, 9p), 0.09 (s, 9p); CH=CH, 5.8 (centre de la partie AB du système ABX_2 , J_{AB} 14 Hz). Analyse: tr.: C, 61.48; H, 12.03. $C_{11}H_{26}Si_2$ calc.: C, 61.59; H, 12.22%.

(Trichlorosilyl-2 éthyl)-3 cyclopentène (XXXV)

40.4 g (0.25 mol) de vinyltrichlorosilane et 34 g (0.5 mol) de cyclopentène sont chauffés en autoclave et sous atmosphère d'azote pendant 60 h à 250°C. Par distillation on recueille 16 g d'adduit XXXV, rdt. 28%. Eb. 93°C/20 mm; n_D^{20} 1.4824; d_4^{20} 1.2163. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(C=C-H)$ 3010. RMN (CCl_4) δ (ppm): C=CH, 5.7. Analyse: tr.: C, 36.33; H, 4.68; Cl, 46.01. $C_7H_{11}Cl_3Si$ calc.: C, 36.61; H, 4.83; Cl, 46.32%.

(Trichlorosilyl-2 éthyl)-3 cyclohexène (XXXVI)

Selon la même technique, on traite 40.4 g (0.25 mol) de vinyltrichlorosilane par 41 g (0.5 mol) de cyclohexène. On obtient 17.5 g d'adduit XXXVI, rdt. 29%. Eb. 70°C/0.1 mm. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(C=C-H)$ 3010. RMN (CCl_4) δ (ppm): C=CH, 5.6. Analyse: tr.: C, 39.31; H, 5.15; Cl, 43.35. $C_8H_{13}Cl_3Si$ calc.: C, 39.44; H, 5.38; Cl, 43.65%.

Diméthyl-1,1 (silyl-2 éthyl)-4 sila-1 cyclopentène-2 (XXXVII)

8.2 g (0.03 mol) de dérivé XXIII sont traités au reflux de l'éther, par un excès de $LiAlH_4$. Après hydrolyse, on obtient par distillation, 3.50 g du composé XXXVII, rdt. 70%. Eb. 75°C/60 mm; n_D^{20} 1.4650; d_4^{20} 0.8300. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(C=C-H)$ 3015; $\nu(Si-H)$ 2180; $\nu(C=C)$ 1565. RMN (CCl_4) δ (ppm): SiMe, 0.10 (s, 3p), 0.15 (s, 3p); C(4)H, 2.6; SiH, 3.3 (t); C(2)H, C(3)H, 6.20 (centre de la partie AB du système ABX formé par leur couplage avec C(4)H, J_{AB} 10 Hz, $J_{AX} \simeq J_{BX} \simeq 2$ Hz). Analyse: tr.: C, 56.20; H, 10.57. $C_8H_{18}Si_2$ calc.: C, 56.38; H, 10.64%. Le dérivé XXXVII est aussi obtenu par réduction dans les mêmes conditions de l'adduit XXVI.

(Silyl-2 éthyl)-3 cyclopentène (XXXVIII)

La réduction par un excès de $LiAlH_4$ de 10 g (0.0435 mol) d'adduit XXXV fournit 3.8 g de dérivé XXXVIII, rdt. 70%. Eb. 80°C/90 mm. n_D^{20} 1.4615; d_4^{20} 0.8217. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(C=C-H)$ 3015, $\nu(Si-H)$ 2140. RMN (CCl_4) δ (ppm): SiH, 3.5 (t); C=CH, 5.7. Analyse: tr.: C, 66.48; H, 11.19. $C_7H_{14}Si$ calc.: C, 66.58; H, 11.17%.

(Silyl-2 éthyl)-3 cyclohexène (XXXIX)

La réduction par un excès de $LiAlH_4$ de 10 g (0.041 mol) d'adduit XXXVI

fournit 3.5 g de dérivé XXXIX, rdt. 61%. Eb. 70°C/20 mm; n_D^{20} 1.4748; d_4^{20} 0.8439. IR (film liquide) (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 3010; $\nu(\text{Si}-\text{H})$ 2160; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640. RMN (CCl_4) δ (ppm): SiH, 3.5 (t); C=CH, 5.6. Analyse: tr.: C, 68.40; H, 11.30. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$ calc.: C, 68.48; H, 11.50%.

Bibliographie

- 1 H.M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 556.
- 2 R.B. Woodward et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2511.
- 3 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 278 (1974) 375.
- 4 M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 280 (1975) 787.
- 5 G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 5.
- 6 G. Manuel, P. Mazerolles et M.J. Darbon, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) C7.
- 7 L. Friedman et F.M. Logullo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1549.
- 8 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 147.
- 9 W.A. Thaler et B. Franzus, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2226.
- 10 G.H. Wagner, D.L. Bailey, A.N. Pines, M.L. Dunham et D.B. McIntire, *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1953) 367.
- 11 J. Dubac, P. Mazerolles, A. Laporterie et P. Lix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 125.
- 12 S. Nozakura, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 29 (1956) 784.
- 13 W. Von, E. Doering et W.R. Roth, *Tetrahedron*, 18 (1962) 67.
- 14 A.T. Blades et G.W. Murphit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1039.
- 15 R. Huisgen et H. Pohl, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 527.
- 16 C.J. Attridge, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 323.
- 17 P.D. Bartlett, *Science*, 159 (1968) 833.
- 18 R.K. Kill et M. Rabinovitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 965.
- 19 J.A. Berson, R.G. Wahl et H.D. Permuter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 187.
- 20 J.Y. Thonnellier, Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble, 1973.
- 21 A. Laporterie et M. Lesbre, *Compte rendu du "First International Symposium on Organic Chemistry of Germanium, Tin and Lead"*, Marseille, 1974, p. 19.
- 22 W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, 1971.
- 23 J. Ficini, *Bull. Soc. Chim.*, (1954) 1367.
- 24 I.N. Nazarov et A.N. Semenovskii, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, (1959) 1772.
- 25 R.H. Hasek, P.G. Gott et J.C. Martin, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2510.
- 26 J. Nieuwenhuis et J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 77 (1958) 761.
- 27 L.L. Shchukovskaya, R.I. Pal'chik et A.N. Lazarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 164 (1965) 357.
- 28 P. Mazerolles, A. Laporterie et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 268 (1969) 361.
- 29 A. Laporterie, *Synthèse et réactivité des germylcétènes*, Thèse de Spécialité, Toulouse, 1968.
- 30 S.V. Ponomarev, S.Ya. Pechurina et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 1171.
- 31 S.V. Ponomarev, M.B. Erman, S.A. Lebedev, S.Ya. Pechurina et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 127.
- 32 L.H. Sommer, D.L. Bailey et F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2869.
- 33 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *"The Organic Compounds of Germanium"*, Wiley, London, 1971.
- 34 F.E. Brinckman et F.G.A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 24.
- 35 G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 4 (1974) 133.
- 36 R.C. Cookson, S.S. Gupte, I.D.R. Stevens et C.T. Watts, *Org. Synth.*, 51 (1971) 121.
- 37 L.H. Sommer et F.J. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1186.