

COUPURE DE LIAISONS SILICIUM—CARBONE PAR DES COMPLEXES DU PLATINE(II)

II *. REACTIONS DES SILANES, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_3$ ($n = 0, 1$ et 2)

D. MANSUY *, J. PUSSET et J.C. CHOTTARD

Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie associé au CNRS no. 32, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 18 septembre 1975)

Summary

A fast coordination is the first step of the reaction between vinyl-, allyl- and but-3-ene-1-yl-trimethylsilanes and the dimer $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. It is followed by the cleavage of the activated Si—C bond of the first two silanes. The nature of the Pt(II) complexes giving this reaction and the comparison of their activity with that of protic acids is discussed. It is shown that the cleavage of the Si—C(sp^2) bond of but-2-ene-2-yltrimethylsilanes is stereospecific.

Résumé

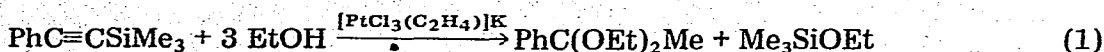
Une coordination rapide est la première étape des réactions entre les vinyl-, allyl- et buten-3 yl-1 triméthylsilanes et le complexe dimère $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. Elle est suivie par la coupure des liaisons Si—C activées des deux premiers silanes. La nature des complexes du Pt(II) donnant cette réaction et la comparaison de leur réactivité avec celle des acides protiques est discutée. On montre que la coupure de la liaison Si—C(sp^2) de buten-2 yl-2 triméthylsilanes est stéréospécifique.

Introduction

La coupure de liaisons activées du type Si—allyle, Si—vinyle ou Si—alkynyle, par des électrophiles est plus facile que celle des liaisons Si—alkyle [1,2]. Les réactions des silanes comportant ces liaisons avec les dérivés des métaux de transition conduisent à des résultats très divers. Ainsi, certains alkynyltriméthylsilanes forment des complexes π stables avec des complexes du fer ou du cobalt carbonyles [3] alors qu'ils réagissent avec le dimère $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, en conduisant à

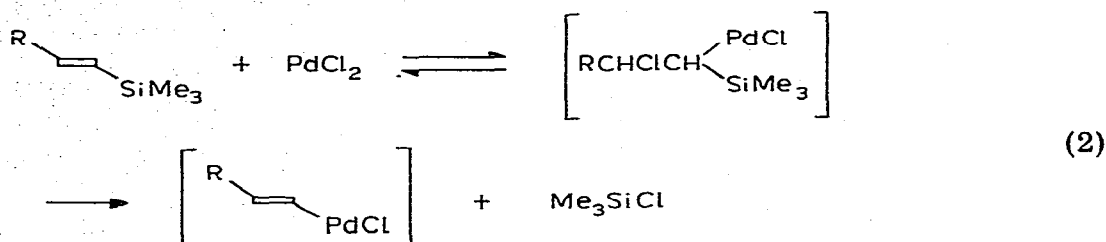
* Pour la partie I voir [11].

Me_3SiCl et à un complexe du platine contenant la triple liaison du silane de départ (d'après l'IR) mais dont la structure n'a pas été précisée [4]. Lorsque la réaction est réalisée avec le sel de Zeise, dans l'éthanol, la cassure de la liaison Si-alkynyle devient catalytique en complexe du platine, selon l'éq. 1:



Avec les mêmes conditions opératoires, les auteurs obtiennent une coupure rapide des vinyl- et allyltriméthylsilanes; ils ne précisent pas toutefois la structure des produits organiques finaux [4].

Le vinyltriméthylsilane réagit sur le sel de Zeise en se coordonnant dans un premier temps par échange avec l'éthylène du complexe de départ [5]. Le nouveau complexe évolue lentement dans l'acétone contenant une faible quantité d'eau, avec formation d'hexaméthyldisiloxane (HMDS) et régénération du sel de Zeise [5]. La formation d'un complexe σ du palladium et de Me_3SiCl lors de la réaction de PdCl_2 avec des vinylsilanes a été décrite [6]. L'allyltriméthylsilane



réagit avec les sels mercuriques en conduisant, via un complexe π , à un complexe allylique du mercure, à Me_3SiCl et à d'autres produits organiques non identifiés [7]. Li_2PdCl_4 et des complexes analogues du Pd(II), dans des solvants hydroxylés, coupent la liaison Si-allyle de l'allyltriméthylsilane avec formation de Me_3SiCl , de $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ et de composés organiques dérivés du propène [8]. La réaction n'est pas catalytique en complexe du Pd(II) et l'auteur indique l'intervention d'une réaction de coupure du silane catalysée par l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction de Me_3SiCl sur le solvant hydroxylé.

Après les résultats de coupure de liaisons Si-alkyle que nous avons obtenus précédemment, dans des conditions douces, avec certains complexes du Pt(II) [9-11], nous avons entrepris l'étude des réactions de silanes porteurs de doubles liaisons, sur des complexes du Pt(II), afin de:

(i) préciser l'influence de la double liaison sur l'éventuelle coupure de ces silanes, (ii) préciser le mécanisme des réactions de coupure des allyl- et vinylsilanes observées précédemment [4,5] avec des complexes du Pt(II), (iii) définir la nature des complexes du Pt(II) les plus appropriés à la réalisation de ces réactions dans les conditions les plus douces et conduisant aux mélanges réactionnels les plus simples.

Résultats et discussion

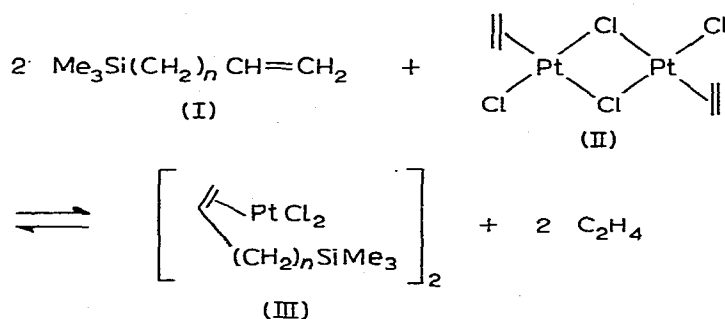
Réactions des silanes, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_3$ (Ia, $n = 0$; Ib, $n = 1$; Ic, $n = 2$) avec le dimère $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (II)

(I) L'allyltriméthylsilane, Ib, opposé au complexe II dans CDCl_3 , à tempéra-

ture ambiante et en présence d'une quantité stoechiométrique d'eau (proportions molaires: Ib/II/H₂O 2/2/1), est transformé en moins d'une heure de façon quantitative en HMDS et propène (CPV, RMN). L'évolution des signaux RMN caractéristiques des constituants du mélange est indiquée sur le Tableau 1.

Sur le premier spectre enregistré ($t = 2$ min), on ne détecte que deux signaux pour le CH₂ et les CH₃ du silane: δ 1.94 (2H) et δ 0.1 ppm (9H), différents de ceux du silane de départ (1.54 et -0.01 ppm), ce qui correspond à sa coordination sur le platine. La réaction d'échange entre silane libre et silane coordonné est rapide par rapport à l'échelle de temps RMN, étant donné l'absence de couplage entre le CH₂ allylique et le ¹⁹⁵Pt (ce couplage $J(\text{Pt}-\text{H})$ est de 24 Hz, pour les complexes IVa et IVb décrits par la suite). L'équilibre d'échange des ligands éthyléniques (Schéma 1b) est très en faveur du silane coordonné, étant donné:

SCHEME 1

a, $n = 0$; b, $n = 1$; c, $n = 2$ 

(a) qu'à partir de proportions molaires II/Ib 1 (soit: éthylène coordonné/silane éthylénique = 2) au départ, le signal de l'éthylène apparaît à 5.05 ppm au début

TABLEAU 1

DONNEES RMN CONCERNANT LA REACTION DU SILANE Ib AVEC LE DIMERE II

proportions molaires: Ib/II/H₂O 2/2/1

	$\delta(\text{CH}_3)^a$ (Si(CH ₃) ₃) (ppm)	$\delta(\text{CH}_2 \text{ ou } \text{CH}_3)$ allyliques (ppm)	$J(\text{H}^a-\text{H}^v)^c$ (Hz)
Ib	-0.01	1.54	8
IVa	0.08	2	8
IVb	0.07	2.05	8
HMDS ^b	0.06		
CH ₂ =CHCH ₃		1.72	6.2
Temps de reaction de Ib avec II (min)			
2	0.1	1.94	8
20	0.1 (60%)	1.92 (60%)	8
	0.06 (40%)	1.76 (40%)	6.2
27	0.1 (40%)	1.92 (40%)	8
	0.06 (60%)	1.76 (60%)	6.2
38	0.1 (15%)	1.92 (15%)	8
	0.06 (85%)	1.76 (85%)	6.2
600	0.06 (100%)	1.74 (100%)	6.2

^a Par rapport au TMS. ^b Hexaméthylidisiloxane. ^c CH₂=C-C(H^a)R (R = SiMe₃ ou H).

H^v H^a

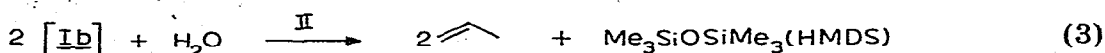
de la réaction *, ce qui est très proche de ce que l'on peut attendre pour un échange rapide éthylène coordiné—éthylène libre en proportions 1/1. De plus, pour une réaction réalisée à partir de proportions molaires II/Ib 0.5 (soit éthylène coordiné/silane éthylénique = 1), le déplacement chimique du signal de l'éthylène est, au début de cette réaction *, de 5.4 ppm environ ce qui est très proche de celui de l'éthylène libre (5.41 ppm).

(b) que les déplacements chimiques du CH₂ et des méthyles du silane (1.94 et 0.1 ppm) sont très proches de ceux des protons correspondants dans les complexes IVa (2.05 et 0.07 ppm) et IVb (2 et 0.08 ppm).

Tout au long de la réaction, la position de ces signaux (1.94 et 0.1 ppm) reste fixe; le silane Ib est donc, à tout instant, pratiquement totalement coordonné.

L'avancement de la réaction se manifeste par une diminution de ces signaux correspondant au complexe IIIb et une augmentation des signaux du HMDS et du propène.

La même réaction de coupure (éq. 3) peut-être réalisée avec une quantité catal-



ytique de dimère II (proportions molaires: Ib/II/H₂O 20/1/10) en dix jours dans CDCl₃ à 20°C.

(2) Le vinyltriméthylsilane, Ia, en présence du dimère II et d'eau en proportions molaires: Ia/II/H₂O 2/1/1, est transformé en éthylène et HMDS, dans CDCl₃, à 20°C en moins de 20 min. Là encore, la première réaction, très rapide, est une coordination du silane (singulet à 0.18 ppm (9H) différent de celui du silane libre: 0.07 ppm) quasi totale, étant donné la position des protons de l'éthylène (5.4 ppm environ) après 2 min de réaction. Pendant la réaction de coupure qui suit, le signal correspondant à Ia coordonné diminue d'intensité mais sa position reste fixe.

Avec une quantité catalytique de dimère II (proportions molaires: Ia/II/H₂O 20/1/10) la coupure du silane Ia, dans CDCl₃, à 20°C, est terminée en moins de 48 h.

Dans le même temps, le silane Ia reste inchangé lorsqu'on le traite par des quantités stoechiométriques de CF₃COOH et H₂O dans CDCl₃, à 20°C, alors que le silane Ib est totalement transformé en HMDS et propène, en 2 h environ, dans les mêmes conditions.

(3) Lorsque le silane Ic est traité dans les mêmes conditions que les deux précédents (proportions molaires Ic/II/H₂O 2/1/1) l'équilibre (Schéma 1c) s'établit très rapidement et est en faveur du silane coordonné ($\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$ 5.4 ppm) Toutefois, ici, le mélange réactionnel n'évolue plus; après 10 jours on ne note aucune apparition de HMDS et on peut isoler le complexe dimère IIIc cristallisé.

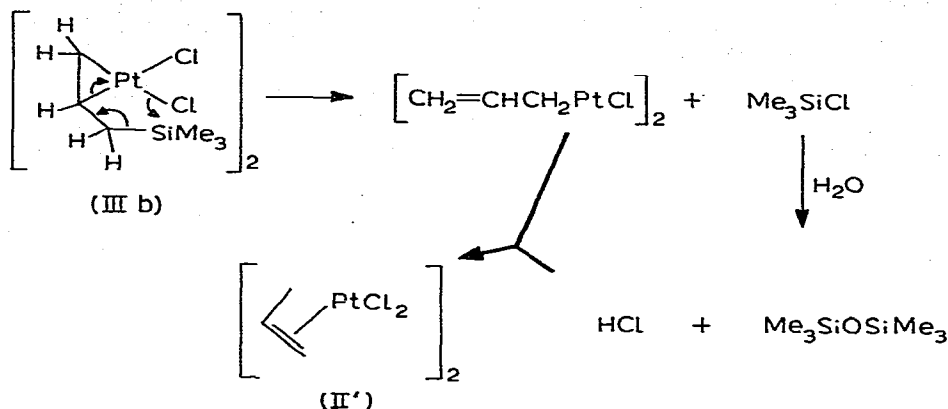
Ainsi, pour les trois silanes étudiés, la réaction avec le dimère II en quantité stoechiométrique commence par l'établissement rapide de l'équilibre (Schéma 1) et, pendant les réactions de coupure, qui n'ont lieu que pour Ia et Ib la proportion silane coordonné/silane total reste très en faveur du silane coordonné. Trois mécanismes semblent raisonnables pour les coupures des silanes Ia et Ib:

(i) Evolution monomoléculaire des complexes dimères IIIa et IIIb (selon Schéma

* Après mélange des réactifs et avant que la réaction de coupure soit décelable.

2) où la coordination du Pt(II) entraîne la création d'un centre électrophile notamment en position β du silicium. Les scissions de liaisons Si-C, où le silicium se trouve en position β d'un cation, sont connues [12] et permettent d'expliquer les coupures d'allyl- ou de vinylsilanes par les électrophiles [13]. La suite

SCHEMA 2



du schéma réactionnel est alors identique à celle que nous avons décrite pour la coupure des alkyl- ou aryltriméthylsilanes [10], l'acide chlorhydrique formé lors de l'hydrolyse de Me₃SiCl réalisant la coupure du complexe σ intermédiaire. Cette réaction, dans le cas du silane Ia, régénère le dimère II de départ, et, dans le cas du silane Ib, conduit à la formation du dimère propène, II', qui est en équilibre avec II par échange rapide avec l'éthylène libéré au début de la réaction. Cette régénération du dimère II, ou de son analogue II', rend les réactions de coupure des silanes Ia et Ib catalytiques en complexe du platine.

(ii) Réaction de coupure des silanes Ia et Ib libres par les complexes dimères II ou III. Il s'agirait d'une réaction bimoléculaire tout à fait analogue à celles des coupures des alkyl- ou arylsilanes par le dimère II [10,11]. Ce processus paraît peu favorable tout au moins dans le cas des réactions où la proportion silane/Pt est de 1, étant donnés, d'une part, les faibles concentrations en silane libre et en complexe II tout au long de la réaction, et d'autre part, l'encombrement et donc la faible réactivité au seul complexe présent en concentration importante dans le milieu, le dimère III. Nous avons en effet montré que la substitution d'un hydrogène vinylique par un groupe t-butyle ou n-butyle dans un complexe dimère de type II diminue considérablement sa réactivité vis à vis de PhSiMe₃ [11].

(iii) Réactions de coupure des silanes Ia et Ib libres catalysées par HCl formé dans un premier temps selon le Schéma 2. Une telle réaction a été invoquée pour la coupure du silane Ib par des dérivés du Pd(II) dans des solvants hydroxylés [8]. Ce processus ne peut rendre compte de la coupure rapide (20 min) du silane Ia par le dimère II puisque ce silane reste inchangé après 48 h de traitement par une quantité stoechiométrique de CF₃COOH* dans CDCl₃. Dans le cas du silane Ib, l'intervention de ce processus paraît peu probable, tout au moins lors de la réaction réalisée avec une quantité stoechiométrique de dimère II: en effet, une telle réaction qui aurait lieu entre le silane libre et HCl, tous deux en concentrations très faibles dans le milieu, ne peut-être plus rapide que celle que nous avons

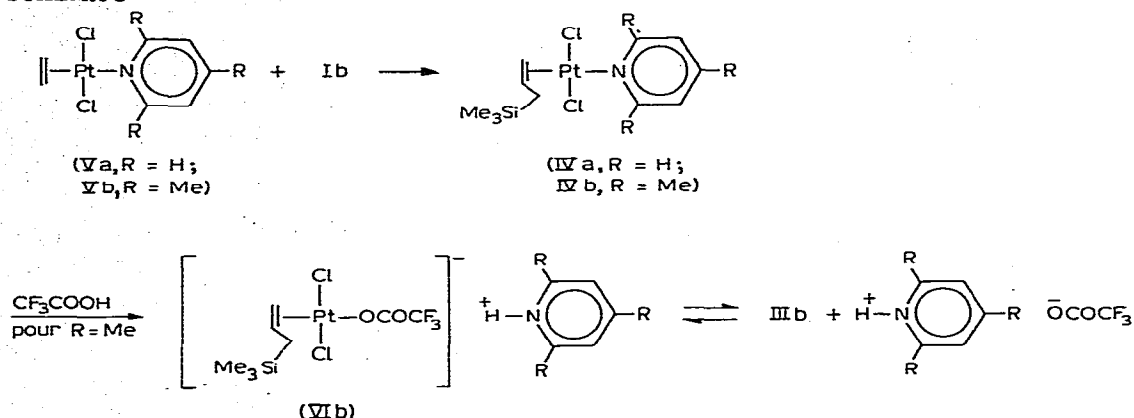
* Qui est plus soluble dans CDCl₃ que HCl. Une solution saturée en ce dernier ne conduit pas non plus à la coupure du silane Ia.

réalisée entre le silane libre et CF_3COOH , tous deux en concentration supérieure à celle du silane de départ dans la réaction Ib + II.

Il semble donc que les coupures des silanes Ia et Ib par le dimère II s'expliquent par l'évolution d'un dimère intermédiaire de type III où le platine crée en position β du silicium un centre électrophile. On comprend dès lors la stabilité du complexe IIIc pour lequel la création d'un centre électrophile ne pourrait avoir lieu qu'en position γ ou δ du silicium. La réactivité du silane Ic vis à vis d'une coupure par le dimère II ne peut alors être qu'inférieure à celle du n-butyltriméthylsilane (qui est déjà médiocre [11]), étant données les concentrations faibles en silane libre Ic et en dimère II dans le milieu.

Dans le mécanisme proposé d'évolution des complexes IIIa et IIIb, le Pt(II) joue le rôle d'un acide π comme nous l'avons déjà indiqué pour les coupures des alkyl- et arylsilanes [11]. Il était intéressant de déterminer la nature des complexes du platine les plus aptes à jouer ce rôle. Dans ce but, nous avons opposé le silane Ib aux complexes Va et Vb; la seule réaction observée est l'échange de l'éthylène avec le silane éthylénique et la formation des complexes IVa et IVb; ceux-ci sont stables pendant plus d'un mois dans les conditions où le dimère IIIb se transforme en 20 min.

SCHEMA 3

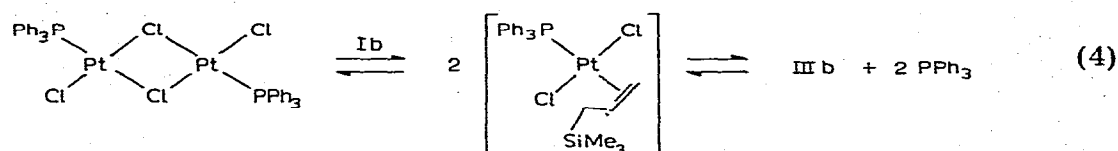


Réaction du complexe IVb avec CF_3COOH

L'étude en RMN, dans CDCl_3 à 20°C , de la réaction entre le complexe IVb et une quantité stoechiométrique de CF_3COOH , révèle, tout d'abord, la disparition lente des signaux de la collidine coordonnée ainsi que l'apparition de ceux de la collidine protonnée (2.84, 2.6 et 7.35 ppm). Cette protonation de la collidine est suivie de la disparition du signal correspondant aux méthyles du silane coordonné et de l'apparition du signal du HMDS (0.07 ppm $\rightarrow$ 0.06 ppm). Cette réaction de coupure du silane Ib coordonné dans le complexe IVb est l'équivalent intramoléculaire de la réaction de coupure du phenyltriméthylsilane par le complexe Vb en présence de CF_3COOH que nous avons décrite précédemment [9]. Il est important de noter que CF_3COOH ne réagit pas sur l'allylsilane, coordonné dans IVb, qui est ainsi protégé vis à vis de l'action directe des acides protoniques. Le seul rôle de CF_3COOH est donc de protoner la collidine et ce n'est qu'après cette protonation qu'un complexe du platine du type VIb ou IIIb peut évoluer par coupure de la liaison Si-allyle, comme nous l'avons vu plus haut.

Réaction des silanes Ia et Ib avec $[Pt_2Cl_4(PPh_3)_2]$

Les dimères du Pt(II) du type $[Pt_2Cl_4(phosphine)_2]$ ne permettent pas de réaliser la coupure des alkyl- et arylsilanes [11]. Par contre, la réaction de $[Pt_2Cl_4(PPh_3)_2]$ avec les silanes Ia et Ib dans $CDCl_3$, à $20^\circ C$ (proportions molaires: silane/dimère/ H_2O 2/1/1), conduit à une coupure lente de ces silanes (apparition du HMDS en CPV et RMN): 90% après 60 h. Ce résultat peut s'interpréter par l'intervention d'un complexe dimère du type III après coordination des silanes éthyléniques (éq. 4). Cette réaction de coupure est l'équivalent intra-

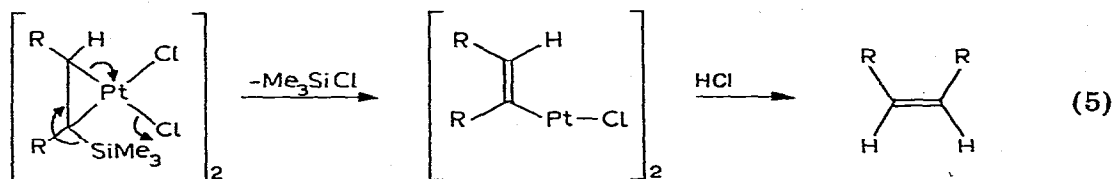


moléculaire de la coupure de $PhSiMe_3$ réalisée par le dimère $[Pt_2Cl_4(PPh_3)_2]$ en présence d'éthylène [11].

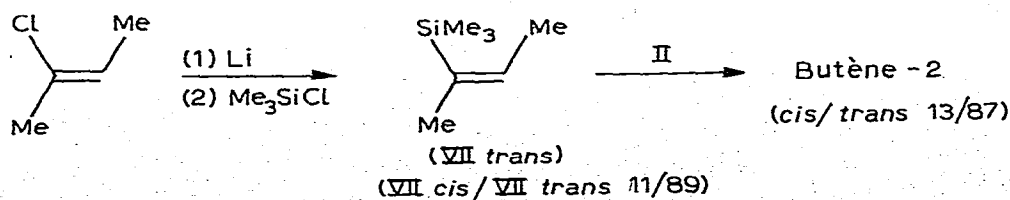
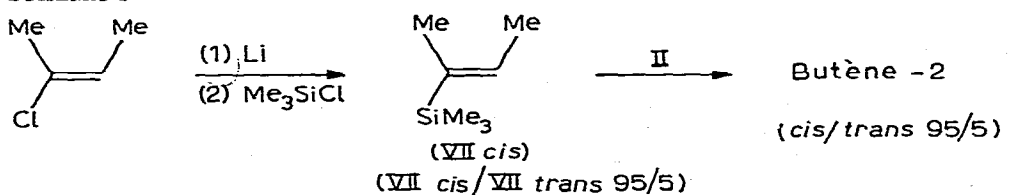
L'ensemble des résultats précédents permet de préciser les conditions réactionnelles nécessaires à la réalisation de la coupure des silanes Ia et Ib par des complexes du Pt(II); elles impliquent la formation d'un complexe intermédiaire: possédant le silane comme ligand et une liaison de coordination faible du type de celle qui existe dans les complexes dimères du Pt(II).

Dans ces conditions, le Pt(II) est un acide π suffisamment fort pour développer un centre électrophile sur le carbone en β du silicium, d'où la rupture de la liaison Si-C. Il est remarquable que le Pt(II) soit supérieur à un acide protonique comme CF_3COOH ou HCl pour réaliser la coupure du silane Ia.

D'après le mécanisme proposé plus haut pour la coupure du silane Ia par le dimère II (éq. 5) l'étape de formation du complexe σ du platine devrait être stéréo-



SCHEMA 4



spécifique. L'hydrolyse acide de complexes σ vinyliques du cuivre étant stéréospécifique [14] on pouvait s'attendre à ce que, dans notre cas, le processus global: silane $\rightarrow$ oléfine, le soit aussi. Nous avons préparé les silanes isomères VIIc et VIIt par réaction des lithiens correspondants avec Me_3SiCl [15] selon le Schéma 4 et les avons traités par le dimère II dans CDCl_3 à 35°C en présence d'eau (proportions molaires: silane/II/ H_2O 2/1/1). Cette dernière réaction est terminée en 20 min et réalise bien le passage silanes VII $\rightarrow$ butènes-2 de façon stéréospécifique*.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian A 60 et Bruker WH90. Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport au TMS. Les analyses en CPV ont été réalisées sur un appareil Intersmat IGC 120 et sur un appareil Varian Aerograph 920 pour les préparatives. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Varian CH7 après introduction directe. Le silane Ic a été préparé selon [16].

Mode opératoire type d'étude de la réaction d'un silane I avec le dimère II

Dans un tube RMN on ajoute 1.7×10^{-5} mol d'eau à une solution de 3.4×10^{-5} mol d'allyltriméthylsilane (Ib) (3.87 mg) et 3.4×10^{-5} mol de tétrachloroéthane (étalon interne) dans 0,5 ml de CDCl_3 . Après addition de 1.7×10^{-5} mol de dimère II on suit l'évolution de la réaction en RMN (voir Tableau 1).

Réaction du silane Ic avec le dimère II: formation du dimère IIIc

Dans un tube RMN on ajoute 3.4×10^{-5} mol d'eau à une solution de 6.8×10^{-5} mol de butenylsilane Ic (8.32 mg) et 6.8×10^{-5} mol de tétrachloroéthane dans 0.5 ml de CDCl_3 . Après addition de 3.4×10^{-5} mol de dimère II on suit l'évolution de la réaction par RMN. Après quelques minutes on constate un déplacement de tous les signaux du silane: multiplet à 5.97 ppm (1H), multiplet à 4.89 ppm (2H), multiplet à 1.92 ppm (2H) multiplet à 0.82 ppm (2H) singulet à -0.05 ppm (9H). Après 48 h, on évapore la solution à sec avec précaution (sous vide partiel à 40°C). On obtient un composé brun cristallisé IIIc. Son spectre de masse présente comme pic de masse la plus élevée, un massif caractéristique de l'abondance isotopique du platine, centré à m/e 788 (M^+), ainsi que les massifs isotopiques correspondant aux fragmentations habituelles de ce type de dimère ($M - \text{Cl}$, $M - 2\text{Cl}$, $\frac{1}{2}M - \text{Cl}$...). Son spectre de RMN: multiplet à 6.02 ppm (1H) $\text{CH}_2=\text{CH}$, multiplet à 4.98 ppm (2H) $\text{CH}_2=\text{CH}$, multiplet à 1.99 ppm (2H) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, multiplet à 0.82 ppm (2H) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, singulet à -0.05 ppm (9H) $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, est en accord avec la structure IIIc, l'intégration de tous les signaux étant correcte par rapport à celle de l'étalon interne ($\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$). L'analyse centésimale du produit isolé correspond au dimère IIIc contenant environ 5% du dimère II de départ.

* Très récemment un exemple de coupure stéréospécifique de silanes vinyliques par HI dans C_6H_6 vient d'être décrit [17].

Réactions du silane Ib avec les complexes Vb et Va: formation des complexes IVb et IVa

Dans un tube RMN on ajoute 9.6×10^{-5} mol de silane Ib (10.94 mg) à une solution de 9.6×10^{-5} mol du complexe Vb (40 mg) dans 0.5 ml de CDCl_3 . On suit l'évolution de la réaction par RMN. Celle-ci est poursuivie jusqu'à disparition totale des signaux des méthyles du silane libre (singulet à -0.01 ppm) et du triplet de l'éthylène coordonné au platine du complexe Vb (14 jours). La préparation du complexe IVa est effectuée de manière identique, à partir de Ib et Va, mais s'effectue beaucoup plus rapidement (environ 1 h). Les complexes IVb, F. 117–120°C (déc.), et IVa, F. 123–127°C (déc.) donnent chacun une tache unique en CCM. Leurs spectres de masse présentent un massif caractéristique de l'abondance isotopique du platine, centré respectivement à m/e 501 et 459 (M^+) ainsi que les massifs isotopiques correspondant à la perte successive des deux atomes de chlore.

RMN: (IVb), silane coordonné: singulet à 0.05 ppm (9H), doublet à 2 ppm (J 8 Hz) (2H), multiplet à 4.40 ppm (1H), multiplet à 4.57 ppm (1H), multiplet à 5.95 ppm (1H); collidine coordonnée: *p*-Me singulet à 2.34 ppm (3H), O-Me singulet + doublet à 3.17 ppm ($J(\text{Pt-Me})$ 12 Hz) (6H);

RMN: (IVa), silane coordonné: signal complexe centré à 2.00 ppm (2H), signal complexe centré à 4.57 ppm (2H), multiplet à 5.35 ppm (1H); pyridine coordonnée: multiplet à 7.44 ppm (2H), multiplet à 7.87 ppm (1H), multiplet à 8.91 ppm (2H);

Les spectres RMN sont en accord respectivement avec les structures IVb et IVa, les intégrations des signaux étant correctes par rapport à celle de l'étalon interne ($\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$).

Les réactions observées de formation de IVb et IVa sont des réactions classiques d'échange de ligands éthyléniques sur des complexes *trans*-[PtCl₂-(pyridine)(éthylénique)] et les données RMN de IVb et IVa sont caractéristiques de tels complexes *trans*.

Préparation des silanes VII *cis* et VII *trans*

(a) Séparation des chloro-2 butènes-2, *cis* et *trans*. Elle est effectuée par CPV préparative sur colonne SE30 à 50°C. D'un mélange commercial (Chemical Samples Co.) on sépare successivement le chloro-2 butène-1 (25%), le chloro-2 butène-2 *trans* (57%) et chloro-2 butène-2 *cis* (18%).

(b) Préparation des lithiens correspondants [15]. Dans un tricol de 100 ml préalablement purgé avec de l'argon, et portant un thermomètre, un septum et une ampoule à brome on prépare une suspension de 900 mg de lithium contenant 2% de sodium (Foote Mineral Co.) dans 40 ml d'éther anhydre. On refroidit vers 10°C. On ajoute goutte à goutte une solution de 2.9 g de chloro-2 butène-2 *cis* dans 10 ml d'éther. Dès que la température remonte vers 15°C on refroidit en maintenant la température à 6–8°C jusqu'à la fin de l'addition du chlorure. On poursuit l'agitation pendant 3 h en laissant revenir à température ambiante. La suspension obtenue est alors filtrée par l'intermédiaire d'une canule par passage à travers un corps de seringue contenant de la laine de verre. La solution de lithiens est recueillie dans un ballon purgé avec de l'argon.

(c) Préparation des silanes VII *cis* ou VII *trans*. A la solution précédente refroidie vers 0°C, on ajoute goutte à goutte une solution de 3.44 g de chlorure de

triméthylsilane dans 15 ml de THF (10% de chlorure en défaut). Après addition, on laisse réagir une heure puis extrait le mélange à l'éther après l'avoir hydrolysé. Après évaporation de la majorité de l'éther les deux silanes sont obtenus en CPV préparative sur une colonne SE30 à 70°C.

Caractéristiques RMN des vinylsilanes VII cis et VII trans. VII *cis*: multiplet (1H) à 5.91 ppm, multiplet (6H) à 1.65 ppm, singulet (9H) à 0.07 ppm. Ce composé est en mélange avec 11% de son isomère VII *trans* qu'il nous a été impossible de séparer en CPV préparative. VII *trans*: multiplet (1H) à 5.95 ppm, multiplet (6H) à 1.68 ppm, singulet (9H) à 0.04 ppm. Ce composé est en mélange avec 5% de son isomère VII *cis*.

Réactions des silanes VII cis et VII trans avec le dimère II

Les réactions de coupure sur chacun des deux silanes sont effectuées d'une manière identique à celle décrite précédemment pour le silane Ia. Lorsque la réaction est terminée d'après la RMN, on vérifie la disparition du silane et l'apparition de l'hexaméthylidisiloxane en CPV analytique.

Dans la solution réactionnelle brute on ajoute un excès de triphénylphosphine (5 moles par mole de dimère II) pour libérer le ou les butènes coordonnés au platine après chacune des deux réactions de coupure. La solution est immédiatement injectée en CPV analytique sur une colonne di n-décylphthalate 15% (1.50 m) à 40°C (Injecteur à 40°C). Cette colonne permet de séparer le butène-2 *cis* de son isomère *trans*.

Bibliographie

- 1 L.H. Sommer, L.J. Tyler et F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 2872.
- 2 D. Grafstein, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 6650.
- 3 S.D. Ibekwe et M.J. Newlands, J. Chem. Soc. A, (1967) 1783.
- 4 J.E. Poist et C.S. Kraihanzel, Chem. Commun., 1 (1968) 607.
- 5 E.M. Haschke et J.W. Fitch, J. Organometal. Chem., 57 (1973) C93.
- 6 W.P. Weber, R.A. Felix, A.K. Willard et K.E. Koenig, Tetrahedron Lett., 48 (1971) 4701.
- 7 R.M.G. Roberts, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 89.
- 8 J.M. Kliegman, J. Organometal. Chem., 29 (1971) 73.
- 9 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, J. Organometal. Chem., 71 (1974) C32.
- 10 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, J. Organometal. Chem., 77 (1974) C49.
- 11 D. Mansuy, J. Pussec et J.C. Chottard, J. Organometal. Chem., 105 (1975) 169.
- 12 D.H. O'Brien et T.J. Hairston, Organometal. Chem. Rev. A, 7 (1971) 95.
- 13 L.H. Sommer, D.L. Bailey et F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 2869.
- 14 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, J. Organometal. Chem. 77 (1974) 269.
- 15 J. Millon, R. Lorne et G. Linstrumelle, Synthesis, (1975) 434.
- 16 A.W.P. Jarvie et R.J. Rowley, J. Chem. Soc. B, (1971) 2439.
- 17 K. Utimoto, M. Kitai et H. Nozaki, Tetrahedron Lett., (1975) 2825.