

PROBLÈME DU CATION SILICONIUM IV. MÉCANISME DE LA COUPURE MÉTAL-CARBONE DANS LES DÉRIVÉS β -FONCTIONNELS DU SILICIUM ET DU GERMANIUM

F. CARRE, R. CORRIU ET B. HENNER

Laboratoire Associé au C.N.R.S. No 82, Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Place Eugène Bataillon, 34-Montpellier (France)

(Reçu le 7 janvier 1970)

SUMMARY

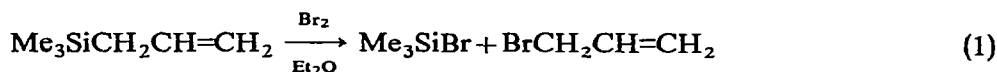
Brominations of triphenylallylsilane, methylphenyl-1-naphthylallylsilane, 2-(1-naphthyl)-2-allyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-silanaphthalene and triphenylallylgermane have been studied in carbon tetrachloride, acetic acid and methanol as solvents. Either cleavage of the M-allyl bond (M=Si, Ge) or addition on the double bond (M=Si) takes place according to the nucleophilicity of the solvent. Cleavage of the M-carbon bond has also been studied with $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. The nucleophilicity of the solvent and steric effects are main factors controlling these reactions. Mechanisms are advanced for each reaction.

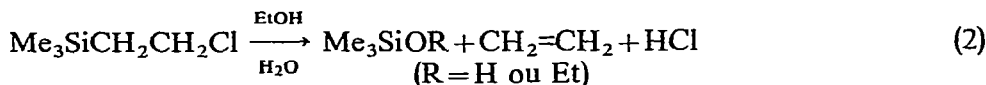
RÉSUMÉ

La réaction du brome sur le triphénylallylsilane, le méthylphényl-1-naphthylallylsilane, le 2-(1-naphthyl)-2-allyl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphthalène et le triphénylallylgermane a été étudiée en solvant CCl_4 , CH_3COOH et CH_3OH . On observe soit une réaction de coupure M-allyle (M=Si, Ge) soit une réaction d'addition sur la double liaison (M=Si) suivant le pouvoir nucléophile du solvant utilisé. La réaction de coupure M-C a également été étudiée sur $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ et $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. On montre que l'effet stérique et le pouvoir nucléophile du solvant sont des facteurs primordiaux dans le déroulement de ces réactions. Un mécanisme est proposé pour chacune de ces réactions.

INTRODUCTION

Sommer et collaborateurs ont étudié le mécanisme de la réaction d'élimination de dérivés siliciés allyliques¹ et β -fonctionnels². Ces réactions, représentées ci-dessous sont caractéristiques des composés organométalliques.





Ces auteurs pensent que la réaction (2) s'effectue par l'intermédiaire d'un ion siliconium limite $\text{R}_3\text{Si}^{\delta+}-\text{CH}_2^{\delta-}-\text{CH}_2-\text{Cl}$. Il nous a paru intéressant d'étudier la stéréochimie des réactions d'élimination des composés β -fonctionnels $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ et des composés allyliques $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ dans le but d'obtenir des informations sur la possibilité d'existence du cation siliconium R_3Si^+ comme intermédiaire dans ces réactions.

Malheureusement la réaction de coupure de la liaison silicium-allyle par le brome moléculaire ne s'effectue ni sur le triphénylallylsilane, ni sur le méthylphényl-1-naphtylallylsilane, alors que cette même réaction est très facile sur le triméthylallylsilane¹.

Ceci nous a amené à penser qu'un des facteurs primordiaux dans ce type de réaction devait certainement être l'encombrement stérique au niveau de l'atome de silicium. Nous avons donc effectué un certain nombre de réactions sur des dérivés β -fonctionnels et sur des dérivés allyliques du silicium et du germanium, dans le but de démontrer cette hypothèse.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous nous sommes intéressés à la réaction du brome moléculaire sur les dérivés allyliques représentés dans le Tableau 1 ainsi qu'aux réactions d'élimination thermique et d'élimination en milieu neutre de $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ et de $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Nous observons deux types de réaction :

- (a). Une réaction d'addition du brome sur la double liaison allylique conduisant aux dérivés de type $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ en utilisant un solvant inerte tel que CCl_4 .
- (b). Une réaction de coupure de la liaison Si-allyle conduisant au mélange de dérivés de type : $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$, R_3SiOH et R_3SiOMe , dans un solvant nucléophile comme le méthanol.

Ces deux réactions sont obtenues en même temps quand l'acide acétique est utilisé comme solvant. La réaction de coupure donne alors les deux produits : $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ et R_3SiOH .

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 1.

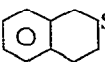
Nous avons vérifié que le dérivé dibromé d'addition n'était pas un intermédiaire dans la réaction de coupure silicium-allyle. En effet l'1-(triphénylsilyl)-2,3-dibromopropane, dilué dans le méthanol en présence de brome ne donne aucune réaction.

Pour bien vérifier l'influence du solvant, nous avons effectué la réaction du brome sur le triméthylallylsilane dans CCl_4 comme solvant. Le produit obtenu correspond au dérivé d'addition du brome sur la double liaison et non au produit de coupure, comme l'avait observé Sommer¹ en solvant éther.

Dérivés β -fonctionnels

Dans le cas du 1-(triméthylsilyl)-2-chloroéthane la coupure Si-C a précédemment été effectuée soit thermiquement soit en milieu neutre $(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})^{2,3}$.

TABLEAU 1

	Br_2/CCl_4	$\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$	Br_2/MeOH	$\text{Br}_2/\text{Et}_2\text{O}$
$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (I)	Addition	Addition (50%) + coupure	Coupure	Addition
$\text{MePhNpSi}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2^a$ (II)	Addition	Addition (70%) + coupure	Coupure	
 $\text{Si}-\text{Np}$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (III)	Addition	Addition (45%) + coupure	Coupure	
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV)	Coupure	Coupure	Coupure	Coupure

^a Np = 1-naphtyle.

Nous avons donc étudié le comportement, dans ces réactions des dérivés 1-(triphénylsilyl)-2-chloroéthane.

Il apparaît que l'1-(triphénylsilyl)-2-chloroéthane ne se décompose qu'à une température supérieure à 200°, en dessous de cette température il reste stable. Maintenu 10 min à 200°, son point de fusion ne varie pas. Cependant il se décompose par distillation sous pression réduite (temp. > 200°), alors que l'1-(triéthylsilyl)-2-chloroéthane se décompose vers 80°.

En milieu neutre, dioxane/H₂O, l'1-(triphénylsilyl)-2-chloroéthane est stable. En effet après 30 min à 85° ce dérivé n'a pas réagi.

La stabilité de l'1-(triphénylgermyl)-2-chloroéthane est plus faible :

- Par chauffage à pression atmosphérique à 200° il y a décomposition avec dégagement gazeux.
- Toute tentative de distillation sous vide aboutit à une décomposition totale.

Dans les deux cas, il est possible de mettre en évidence la formation de triphénylchlorogermane.

Après 15 min au reflux du mélange éthanol/eau 1/1 l'1-(triphénylgermyl)-2-chloroéthane est totalement décomposé. La décomposition semble se produire plus rapidement en présence de solutions de soude ou d'acide sulfurique. Parmi les polymères formés dans le cas de l'hydrolyse alcaline, nous avons identifié une petite quantité d'oxyde de triphénylgermanium : $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$.

DISCUSSION

En premier lieu les résultats obtenus montrent bien l'analogie existant entre le processus de coupure de la liaison silicium-allyle et celui correspondant à la coupure des composés β -fonctionnels. La réaction d'élimination s'effectue facilement sur les dérivés triméthylés^{1,3,4} alors qu'elle est très difficile dans le cas des composés triphénylés.

Nos résultats montrent que l'encombrement stérique autour de l'atome de silicium et le pouvoir nucléophile du solvant sont deux facteurs prépondérants dans le déroulement de la réaction.

- Nous avons observé uniquement la réaction d'addition du brome sur la double liaison du triphénylallylsilane, alors que, dans les mêmes conditions, Sommer et collaborateurs observent le clivage de la liaison silicium-allyle pour le dérivé triméthylé¹.

- (2). L'hydrolyse et la décomposition thermique de l'1-(triphénylsilyl)-2-chloroéthane sont également plus difficiles que celles du dérivé triméthylé correspondant.
- (3). Dans le cas du triméthylallylsilane l'action de Br₂ dans l'éther permet le clivage de la liaison silicium-allyle¹. Par contre dans CCl₄ on obtient le composé d'addition.

En outre, dans la littérature, on relève des exemples qui confirment l'importance de l'effet stérique. En effet, Roberts a étudié la coupure basique de (3-phénylallyl)silanes⁵ et a observé le rapport de constantes de vitesses suivantes :



Dans la coupure basique de benzylsilanes, Eaborn et collaborateurs⁶ ont observé une différence de vitesse importante entre les dérivés triméthylés et triéthylés. Par exemple :



Les valeurs de ces rapports ne peuvent être interprétés en tenant compte uniquement des effets électroniques des substituants éthyle et méthyle. Il est nécessaire de faire intervenir l'effet stérique des substituants liés à l'atome métallique.

On pouvait penser a priori que le dérivé dibromé d'addition était un intermédiaire dans la réaction d'élimination⁷. Nous avons vérifié qu'il n'en était rien. Le dérivé dibromé reste stable dans les conditions de coupure de la liaison silicium-allyle.

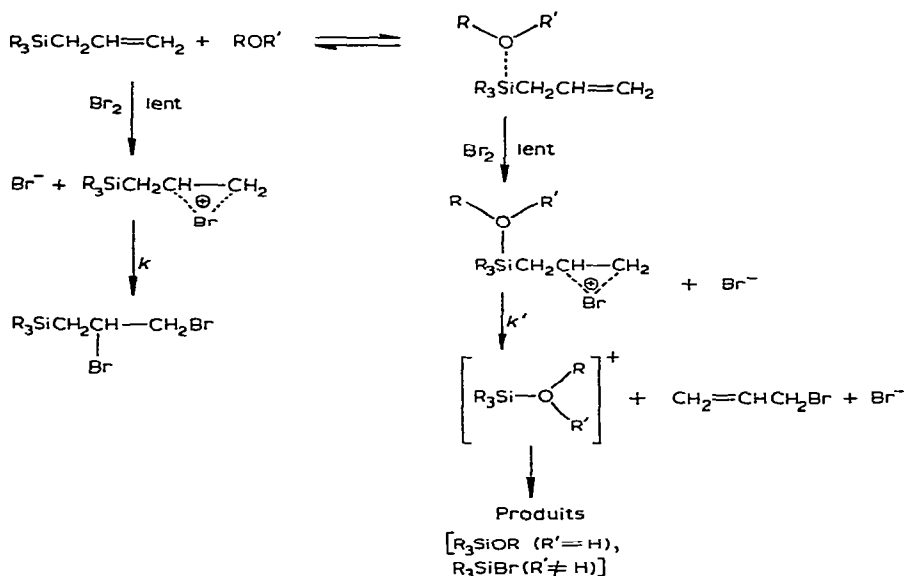
En ce qui concerne le pouvoir nucléophile du solvant, nous observons que la réaction du brome moléculaire sur les dérivés allyliques (I), (II) et (III) conduit préférentiellement à la coupure silicium-allyle dans le méthanol et à la réaction d'addition sur la double liaison dans CCl₄ et à une compétition des deux réactions dans l'acide acétique. Etant donné que le pouvoir nucléophile varie dans l'ordre CH₃OH > CH₃COOH > Cl₄C il semble donc que, plus le solvant est nucléophile, plus la réaction du brome s'oriente vers la coupure de la liaison silicium-allyle. Ce résultat est à rapprocher de l'assistance électrophile à la bromo démétallation étudiée par Nasielski et collaborateurs⁸.

Le comportement du triméthylallylsilane illustre bien cette assistance du solvant à la coupure de la liaison silicium-allyle. Dans CCl₄ il n'y a pas de clivage de la liaison silicium-allyle, par contre le clivage intervient dans l'éther. L'oxygène de l'éther est suffisamment nucléophile pour se coordonner à l'atome de silicium du groupement Me₃Si. Par contre il n'est pas suffisamment puissant pour se coordonner dans le cas Ph₃SiCH₂CH=CH₂. Pour effectuer la coupure de ce composé il est nécessaire d'utiliser des solvants plus coordinants sur l'atome de Si tels que MeOH ou CH₃COOH.

Nous pouvons avancer également un autre argument en faveur de l'extention de la coordination de l'atome de silicium.

Nous avons observé (Tableau 1) que la coupure silicium-allyle était plus facile dans le cas du dérivé cyclique (III) que dans le cas du composé (II). Ceci est en bon accord avec le fait que l'atome de Si du composé cyclique se coordonne plus facilement avec un nucléophile. L'étude de la racémisation des chlorosilanes correspondants illustre parfaitement cette propriété⁹.

Pour expliquer l'ensemble des résultats nous proposons un mécanisme qui implique un prééquilibre de coordination de l'atome de silicium avec les molécules

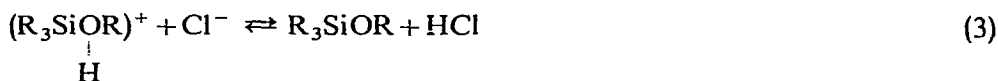
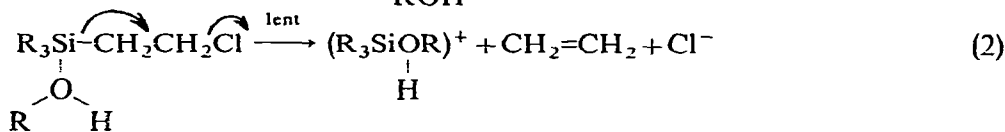
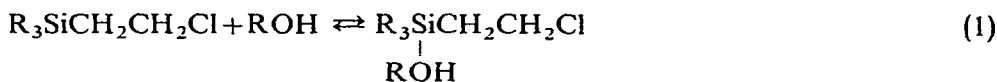


de solvant. C'est l'atome de silicium pentacoordonné qui permet la coupure de la liaison silicium-allyle après la formation de l'ion bromonium.

Dans le cas où le solvant n'est pas capable de provoquer la coordination de l'atome de silicium, soit du fait de son faible pouvoir coordinant (CCl_4) soit du fait de l'encombrement stérique, la réaction normale d'addition est prépondérante. Le schéma réactionnel représenté rend compte des résultats : l'étape lente est la formation de l'ion bromonium, mais la formation des produits est déterminée au cours des étapes de coupure (k') et d'addition de Br^- (k). L'étape de coupure s'effectue par un processus concerté, analogue à celui proposé par Jarvie et Collaborateurs¹⁰.

À la suite de ces résultats on peut proposer un mécanisme pour la coupure des composés halogénés. Les résultats observés nous permettent de rejeter le mécanisme passant par un ion siliconium limite ; en effet, en supposant la formation de cet ion au cours de l'étape lente, on s'attendrait à ce que les dérivés triphénylés réagissent beaucoup plus rapidement que les dérivés triméthylés. En fait c'est l'inverse qui est observé.

Nous proposons la représentation suivante, impliquant un prééquilibre de coordination de l'atome de silicium :

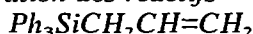


Ce mécanisme explique l'ensemble des résultats expérimentaux :

- (a). Il justifie, par l'existence du prééquilibre (1), l'intervention de l'encombrement stérique. Cette intervention a également été mise en évidence par Sommer¹¹.
- (b). Dans le cas particulier de la substitution en *mé*ta par un groupement CF₃, cet auteur observe une diminution de la vitesse de coupure¹¹. Comme l'étape lente implique, dans l'état de transition, le développement d'une charge positive sur l'atome de silicium, il est normal qu'un groupement fortement attracteur d'électrons défavorise ce type de coupure.
- (c). L'étape lente implique la coupure de la liaison C-Cl simultanément à celle de la liaison Si-C; ceci justifie l'observation de Baughman³ qui a montré que le dérivé R₃SiCH₂CH₂Br réagissait 23.3 fois plus vite que le dérivé chloré correspondant.
- (d). Ceci justifie également le fait que dans les solvants nucléophiles de type EtOH/H₂O la vitesse de la réaction soit proportionnelle au pouvoir ionisant du solvant défini par le facteur Y de Winstein-Grünwald^{2,3}.
- (e). Le mécanisme concerté rend également compte de la *trans* élimination observée par Jarvie et collaborateurs¹⁰.

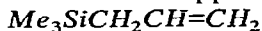
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des réactifs



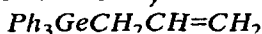
0.15 mole de bromure d'allylmagnésium sont additionnés à 27.8 g (0.1 mole) de Ph₃SiF. Le mélange réactionnel est mis à reflux durant 2 h puis hydrolysé et extrait à l'éther. Le triphénylallylsilane cristallise quand le solvant est chassé. Après recristallisation dans l'hexane on obtient 24 g Ph₃SiCH₂CH=CH₂. Rdt. 80%; F 87.5–88° (litt.¹² 84–86°).

RMN : massif centré à δ 7.35 ppm (Ph); six massifs centrés à δ 5.82 ppm (–CH=); deux massifs à δ 4.87 ppm (=CH₂) et un doublet à δ 2.35 ppm (Si–CH₂–), J 9.0 Hz.



On additionne 0.23 mole de bromure d'allyl magnésium à 0.23 mole (CH₃)₃–SiCl dilué dans 200 ml éther anhydre. Après addition, le mélange est agité 2 h puis filtré et hydrolysé. Après extraction on obtient le triméthylallylsilane Éb₇₆₀ 81–85°. Rdt. 40%.

RMN : six massifs centrés à δ 5.8 ppm (–CH=); deux massifs à δ 4.8 ppm (=CH₂); un doublet à δ 1.5 ppm (Si–CH₂–), J 8.0 Hz et un singulet à δ 0 [Si(CH₃)₃] (pris comme référence).



On additionne 0.18 mole de bromure d'allyle magnésium à 0.1 mole de triphénylbromogermane dissous dans 100 ml de toluène anhydre. Après 16 h à reflux, hydrolyse et extraction, tous les solvants sont chassés sous vide. Le résidu solide est recristallisé dans l'hexane. Rdt. 81% (28 g de Ph₃GeCH₂CH=CH₂); F 90–91°.

RMN : massifs à δ 7.30 ppm (Ph), à δ 5.80 ppm (–CH=) et à δ 4.81 ppm (=CH₂) et un doublet à δ 2.88 (Ge–CH₂–), J 8.2 Hz.



On additionne assez rapidement 0.2 mole de bromure d'allyl magnésium à 36.1 g (0.13 mole) de méthylphényl-1-naphtylmethoxysilane dilué dans 100 ml d'éther

* Np = 1-naphtyle.

anhydre. Le mélange est concentré par chauffage et mis à reflux durant une nuit. Après traitement habituel on obtient 30.2 g MePhNpSiCH₂CH=CH₂. Rdt. 80%; $\bar{E}b_{0.3-0.4}$ 170–175° (litt.¹⁴ $\bar{E}b_1$ 169–178°).

RMN: massif centré δ 7.50 ppm (Ph et Np); six massifs centrés à δ 5.75 ppm (–CH=); deux massifs centrés à δ 4.85 ppm (=CH₂); un doublet à δ 2.22 ppm (Si–CH₂–), J 9 Hz et un singulet à δ 0.67 ppm (Si–CH₃).

2-Allyl-2-(1-naphtyl)-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphthalène

On utilise le même mode de préparation que pour Ph₃SiCH₂CH=CH₂: action du bromure d'allylmagnésium sur le 2-(1-naphtyl)-2-fluoro-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphthalène¹⁵. Le produit cristallise après évaporation du solvant; recristallisation dans l'hexane: F 59°.

RMN: un massif centré à δ 7.40 ppm (Ph et Np); six massifs centrés à δ 5.47 ppm (–CH=); deux massifs centrés à δ 4.72 ppm (=CH₂); un triplet à δ 2.82 ppm [–CH₂–(4)], J 7.5 Hz; un singulet à δ 2.42 ppm [–CH₂–(1)]; un doublet à δ 1.84 ppm [Si–CH₂–(allyl)], J 7.5 Hz et un triplet déformé à δ 1.26 ppm [–CH₂–(3)].

Ph₃SiCH₂CH₂Cl

Le dérivé est préparé par action de 3.7 g (0.031 mole) de chlorure de thionyle sur 7 g (0.023 mole) de 2-(triphénylsilyl)éthanol dilué dans 100 ml d'éther anhydre, en présence de 2.97 g (0.023 mole) de quinoline, à température ordinaire durant une nuit. Après filtration du chlorhydrate de quinoline, le solvant est chassé et l'on obtient un produit cristallisé. Une recristallisation dans le cyclohexane donne F 116–124° (litt.¹³ 124–125°). (Méthode dérivée de celle de Baughman³.)

RMN: un massif centré à δ 7.30 ppm (Ph); un multiplet à δ 3.62 ppm (–CH₂–Cl) et un multiplet centré à δ 1.97 ppm (Si–CH₂–).

Ph₃GeCH₂CH₂Cl

La méthode de préparation est la même que pour Ph₃SiCH₂CH₂Cl. La recristallisation dans l'hexane donne un produit F 87–91°.

RMN: un massif centré à δ 7.32 ppm (Ph); un multiplet à δ 3.70 ppm (–CH₂–Cl) et un multiplet à δ 2.07 ppm (Ge–CH₂–).

Solutions de brome

Les solutions de brome sont préparées par addition de 0.5 ml de brome dans 25 ml de solvant anhydre (CCl₄, Et₂O, MeOH ou CH₃COOH).

Action du brome sur les dérivés siliciés allyliques

Méthodes générales

0.3 g de dérivé allylique sont dilués dans 5 ml du solvant considéré. La quantité stoechiométrique de brome en solution est ajouté ensuite. Après 10 à 30 min (suivant l'homogénéité du milieu), le solvant est chassé sous pression réduite et le résidu est dilué dans CCl₄ pour effectuer: CCM, RMN, IR. Eluant pour le chromatographie sur couche mince (CCM): Benzène/éther de pétrole 1/4.

Action du brome en solution dans CCl₄

Ph₃SiCH₂CH=CH₂. CCM: un seul produit. RMN: un massif centré à δ 7.40 ppm (Ph); un multiplet centré à δ 4.18 ppm (–CHBr–); un massif centré à δ 3.45 ppm (–CH₂–Br); deux doublets dédoublés à δ 2.60 ppm, J 5.2 Hz, J_{gem} 15 Hz et δ 2.08 ppm, J 9.0 Hz, J_{gem} 15 Hz (Si–CH₂–). Le spectre correspond bien au dérivé d'addition: Ph₃SiCH₂CHBrCH₂Br. On obtient un résultat identique en utilisant Et₂O comme solvant.

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Même mode opératoire que pour $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. RMN: un multiplet centré à δ 3.8 ppm ($-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$); un multiplet à δ 1.3 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2-$); un singulet à δ 0 ppm [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$] (pris comme référence). Ce produit correspond bien au dérivé d'addition: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$.

$\text{MePhNpSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. CCM: un seul produit. RMN: un massif centré à δ 7.45 ppm (Ph et Np); un multiplet centré à δ 3.96 ppm ($-\text{CHBr}-$); un massif centré à δ 3.45 ppm ($-\text{CH}_2-\text{Br}$); un multiplet centré à δ 2.33 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2-$) et un doublet à δ 0.80 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_3$). Le spectre est relativement complexe, notamment pour le méthylène voisin de l'atome de silicium du fait de l'existence de deux diastéréoisomères. Le spectre correspond bien au dérivé d'addition: $\text{MePhNpSiCH}_2\text{CHBrCH}_2-\text{Br}$.

2-Allyl-2-(1-naphtyl)-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène. CCM: un seul produit. Il correspond au produit d'addition sur la double liaison allylique. RMN: un massif centré à δ 7.38 ppm (Ph et Np); un multiplet centré à δ 3.88 ppm ($-\text{CHBr}-$); un massif centré à δ 3.28 ppm ($-\text{CH}_2-\text{Br}$); un massif centré à δ 2.65 ppm [$-\text{CH}_2-(1)$ et $-\text{CH}_2-(4)$]; deux doublets dédoublés à δ 2.14 ppm, J 4.5 Hz, J_{gem} 15 Hz et δ 2.50 ppm J 9.0 Hz, J_{gem} 15.0 Hz [$\text{Si}-\text{CH}_2-(\text{allyl})$] et un massif centré à δ 1.30 ppm [$-\text{CH}_2-(3)$].

Action du brome en solution dans l'acide acétique.

Après réaction, le solvant est chassé sous pression réduite et le résidu est dilué plusieurs fois dans CCl_4 pour éliminer les dernières traces d'acide acétique.

$\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. CCM: 2 taches dont une de rétention pratiquement nulle. RMN: on observe le spectre du produit d'addition $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ mais avec le massif des aromatiques nettement plus important indiquant la présence de $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$. L'intégration donne: 50% de produit d'addition et 50% de $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$.

$\text{MePhNpSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. CCM: 3 taches dont une de rétention pratiquement nulle. RMN: spectre du produit d'addition mais avec un excès d'aromatique. L'intégration indique 70% de produit d'addition le reste étant principalement $(\text{MePhNp-Si})_2\text{O}$.

2-Allyl-2-(1-naphtyl)-1,2,3,4-tétrahydro-2-silanaphtalène. CCM: 3 taches principales. RMN: spectre du produit d'addition mais avec le massif des aromatiques plus important ainsi que quelques impuretés. L'intégration donne environ 45% de produit d'addition, les deux autres produits étant principalement du disiloxane et du silanol. IR: $\text{SiO}-\text{H}$ 3400 et 3600 cm^{-1} ; $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 1070 cm^{-1} .

Action du brome en solution dans le méthanol

$\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Après réaction le milieu réactionnel est hydrolysé et extrait à l'éther. CCM: 3 taches principales plus un peu de produit d'addition ($< 5\%$). RMN: un massif centré à δ 7.40 ppm (Ph); un singulet à δ 3.55 ppm ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{Si}$). Deux petits massifs et un singulet non identifiés à δ 3.25, 1.75 et 2.85 (singulet) ppm.

L'intégration donne 58% de Ph_3SiOMe . En fait la réaction n'est pas reproductible pour les produits d'arrivée. On identifie ainsi des quantités relatives variables suivant les cas de $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$, Ph_3SiOMe et Ph_3SiOH (IR: $\text{SiO}-\text{H}$ 3400 et 3600 cm^{-1}). Nous ne nous sommes pas intéressés à ce problème étant donné que tous ces produits sont caractéristiques d'une coupure silicium-carbone.

$\text{MePhNpSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. CCM: 3 taches principales plus un peu d'addition ($< 5\%$). IR: $\text{SiO}-\text{H}$ 3400 et 3600 cm^{-1} . RMN: On observe principalement un massif aromatique à δ 7.50 ppm et un singulet à δ 5.40 ppm ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{Si}$). On observe égale-

ment la formation des dérivés méthoxylés, de silanol et de disiloxanne en proportion relatives très variables suivants les cas. Tous ces produits sont caractéristiques d'une coupure silicium-carbone.

2-Allyl-2-(1-naphtyl)-1,2,3,4-tétrahydro-2-sila-naphtalène. CCM: 3 taches principales plus un peu d'addition (< 5%) plus un peu de produit de départ (< 5%). La réaction est un peu plus complexe car il semble qu'il soit possible de bromer, dans ce milieu, le noyau aromatique; en effet le milieu réactionnel ne se colore pas en jaune même en ajoutant un léger excès de la solution de brome. IR: SiO-H 3400 et 3600 cm^{-1} . RMN: δ 3.28 ppm ($\text{CH}_3\text{-O-Si}$) (le proton de l'alcool est certainement noyé dans un massif).

Le produit principal dans ce cas est le silanol mais comme dans le cas du triphénylallylsilane et du méthylphényl-1-naphtylallylsilane les proportions relatives de dérivé méthoxylé, de silanol et de disiloxanne sont très variables.

Coupages au brome du triphénylallylgermane

Ces réactions ont été faites dans les mêmes conditions que pour le triphénylallylsilane. Dans tous les cas, l'évaporation du solvant laisse un résidu solide dont la recristallisation est possible dans l'hexane. Les points de fusion obtenus et les points de fusion mélangés sont voisins de celui du triphénylbromogermane (F 139°).

Action du brome en solution dans le méthanol sur $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$

On ajoute 5 ml de solution de brome à 0.3 g de $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$. Après 30 min le solvant est chassé et le résidu dilué dans CCl_4 . Le spectre RMN du produit obtenu est identique à celui du produit de départ: $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$.

1-(Triphénysilyl)-2-chloroéthane

Stabilité thermique

Ce produit se décompose si on cherche à le distiller; la décomposition s'effectue entre 200 et 250°; en effet le point de fusion de $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ après chauffage à 200° durant 10 min ne varie pas, tandis qu'à 250° on obtient un résidu visqueux indiquant un mélange de produits.

Dioxanne/ H_2O

0.3 g de 1-(triphénysilyl)-2 chloroéthane sont dilués dans 10 ml de dioxanne puis on y ajoute 10 ml H_2O . Le milieu devient homogène vers 70°. Après 30 min de chauffage à 85° le milieu est extrait à l'éther et le solvant est chassé sous pression réduite. Le produit brut de cristallisation donne un point de fusion analogue à celui du produit de départ mais le début de fusion est déplacé de quelques degrés vers les basses températures. Il en est de même du point de fusion mélangé.

On observe un déplacement un peu plus important dans le cas d'un chauffage à 85° durant 3 h.

1-(Triphénylgermyl)-2-chloroéthane

Stabilité thermique

Ce composé, porté à 200° sous pression atmosphérique et pendant 5 min donne par refroidissement un résidu qu'il n'est pas possible de faire cristalliser. Si on le porte 15 min à 230° le refroidissement donne un solide qui peut être recristallisé dans l'hexane. F 114-116°. Point de fusion mélangé avec Ph_3GeCl : 117°.

Essais d'hydrolyse

Ces essais ont tous été conduits dans des mélanges de 50 ml d'eau et de 50 ml d'éthanol et avec 1 g ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mole) du composé étudié.

Hydrolyse acide. On ajoute en plus dans le milieu 5 g d'acide sulfurique 98 %.

Hydrolyse alcaline. Avant l'introduction du 1-(triphénylgermyl)-2-chloro-éthane, on fait dissoudre dans le mélange eau/alcool 4 g de soude en pastilles. On porte 3 h à reflux le milieu réactionnel dans le cas de l'hydrolyse en milieu neutre et 1 heure à reflux dans les deux autres cas. Après refroidissement et dilution dans 200 ml d'eau, les produits sont extraits au toluène. La phase organique, séchée sur sulfate de magnésium est alors évaporée à sec sous vide. Dans le cas de l'hydrolyse en milieu neutre, les produits obtenus restent sous forme d'huile. Après hydrolyse alcaline il est possible de cristalliser (hexane/toluène 9/1) une petite quantité (0.3 g) d'un composé F 139–162°. Point de fusion mélangé avec l'oxyde de triphénylgermanium 153–169°. Ce composé a été préparé à partir du triphénylbromogermane par hydrolyse alcaline, F 170–171°.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. SOMMER, L. J. TYLER ET F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2872.
- 2 L. H. SOMMER ET G. L. BAUGHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3346.
- 3 G. L. BAUGHMAN, Thèse, Pennsylvania State University, 1961.
- 4 R. A. MILLER, Thèse, Pennsylvania State University, 1957.
- 5 R. M. G. ROBERTS ET FAIQ EL KAISSI, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 79.
- 6 R. W. BOTT, C. EABORN ET T. W. SWADDLE, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2342.
- 7 A. D. PETROV ET V. F. MIRONOV, *Chem. Abstr.*, 45 (1951) 7003.
- 8 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 173.
- 9 R. CORRIU, M. LEARD ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
- 10 A. W. P. JARVIE, A. HOLT ET J. THOMPSON, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 852.
- 11 L. H. SOMMER, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 144, Table 8-8.
- 12 M. C. HENRY ET J. G. NOLTES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 555.
- 13 H. GILMAN ET J. F. NOBIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2629.
- 14 L. H. SOMMER, K. W. MICHAEL ET W. D. KORTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 868.
- 15 R. J. P. CORRIU ET J. P. MASSE, *Chem. Commun.*, (1968) 1373 et travaux non publiés.