

*Journal of Organometallic Chemistry*, 174 (1979) 263–274  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE DE SYSTEMES STEREOCHIMIQUES A LIAISON SILICIUM— (OU GERMANIUM—)PHOSPHORE \*

JACQUES DUBAC, JACQUES CAVEZZAN, PIERRE MAZEROLLES

*Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. 829 du C.N.R.S., Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 - Toulouse - Cédex (France)*

JEAN ESCUDIE, CLAUDE COURET et JACQUES SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, E.R.A. 829 du C.N.R.S., Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 - Toulouse - Cédex (France)*

(Reçu le 5 mars 1979)

### Summary

Starting from geometrical isomers of 1,2-dimethylsila- (or germa-)cyclopentane, the first stereochemical systems containing a Si—P (or Ge—P) bond, permitting the stereochemical study of the reaction process at the level of the heteroatom (Si, Ge), were synthesized. The structural analysis of configurationally stable 1-diethylphosphino-1,2-dimethylsila(or germa)cyclopentane is solved from  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data.

A chemical method to prepare the desired geometric isomer of 1,2-dimethylsilacyclopentane is also described.

### Résumé

A partir des isomères géométriques du diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane, les premiers systèmes stéréochimiques contenant la liaison Si—P (ou Ge—P), permettant l'analyse stéréochimique des processus réactionnels au niveau de l'hétéroatome (Si, Ge), ont été synthétisés. L'analyse structurale du diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane est réalisée à partir des données de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ).

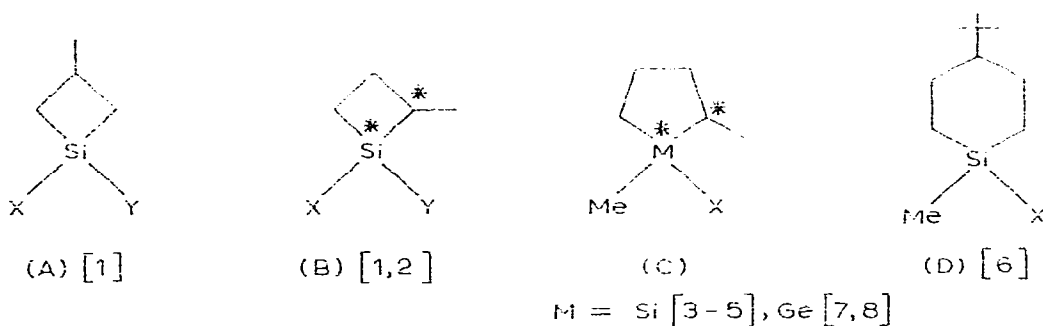
Une méthode chimique pour préparer le diméthyl-1,2 silacyclopentane à isomère géométrique préférentiel est aussi décrite.

### Introduction

Au cours des dernières années, la synthèse de systèmes stéréochimiques organosiliciés ou germaniés s'est orientée vers la série cyclique, les corréla-

\* Tirés-à-part non disponibles.

tions de configuration étant réalisées sur des isomères géométriques. De nombreux dérivés du silacyclobutane [1,2], du sila (ou germa) cyclopentane [3-5, 7,8], et du silacyclohexane [6] ont été décrits, et leur comportement stéréochimique comparé à celui d'organosilanes cycliques ou acycliques optiquement actifs [4,15b et réf. cit.]. Parmi ces dérivés hétérocycliques, certains sont achiraux (A, D), d'autres chiraux (B, C):



À partir de tels systèmes stéréochimiques à isomère géométrique préférentiel, deux types de réaction au niveau de l'hétéroatome peuvent avoir lieu. Des composés de départ stéréoisomériquement différents (*Z* et *E*) conduisent:

- soit à des produits stéréoisomériquement différents (*Z* et *E* respectivement, ou l'inverse): processus stéréospécifique \*;
- soit à des produits stéréoisomériquement identiques, (*Z* ou *E*, ou un même rapport *Z/E*): processus stéréosélectif \*.

L'analyse stéréochimique des réactions à partir de ces systèmes implique plusieurs conditions:

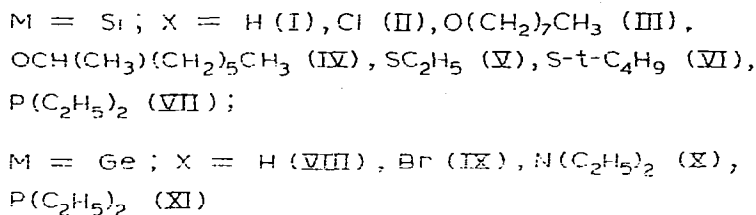
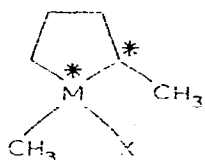
- le centre carboné porteur du substituant responsable de l'isométrie géométrique doit être configurationnellement inaltéré par le processus réactionnel;
- le cycle ne doit pas orienter les réactions au niveau de l'hétéroatome vers une stéréochimie unique, la rétention de configuration par exemple [2,15];
- les deux isomères géométriques doivent conduire à la même stéréochimie au niveau de l'hétéroatome.

Les deux premières conditions sont vérifiées avec les dérivés des sila- ou germa-cycloalcanes A-D par l'analyse de réactions de stéréochimie connue sur d'autres systèmes stéréochimiques cycliques ou acycliques [1-8,11,15], et la troisième en utilisant séparément les deux isomères géométriques du composé de départ, ou des mélanges en rapport inverse [4,5,7,8c,11,12b]. La deuxième condition doit impérativement être vérifiée si le mécanisme réactionnel proposé conduit à une rétention de configuration au niveau de l'hétéroatome [16].

À la suite des travaux antérieurs, il semble que les dérivés du diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane répondent à ces critères [3-5,7,8]. Aussi avons-

\* Cette terminologie est conforme à la définition de Eliel [17, et réf. cit.]. Pour différencier clairement les deux types de réaction, nous avons inclus les réactions à stéréochimie prédominante dans les réactions stéréospécifiques [4,5,8,12-16], comme plusieurs auteurs l'ont également fait avec des organosilanes ou germanes optiquement actifs [18-22]. Le terme stéréosélectif, dans le sens d'énantiosélectif, est aussi utilisé dans le cas des réactions à stéréochimie prédominante [23-25].

nous abordé la synthèse de composés de ce type à liaison Si—P (VII) ou Ge—P (XI), à partir de dérivés préalablement décrits (I, II, VIII—X) ou nouveaux (III—V).

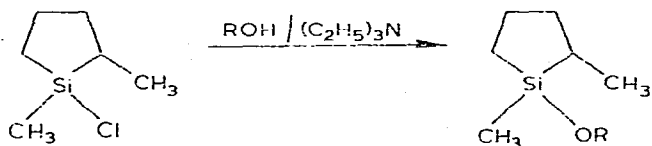


## Résultats et discussion

### (1) Synthèse du diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (VII) à isomère géométrique préférentiel

Le diméthyl-1,2-silacyclopentane (I) est préparé par action du méthylchlorosilane sur le dimagnésien du dibromo-1,4 pentane [3,4]. Ses isomères géométriques sont séparés par distillation sur colonne à bande tournante. Nous proposons ici deux nouvelles synthèses stéréosélectives de ces isomères I-Z et I-E, à partir du chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (II) préparé selon Cartledge et nous-mêmes [2,4].

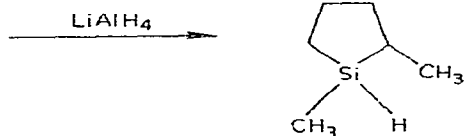
L'alcoolyse du chlorosilane II est une réaction stéréosélective [4]. L'action de l'octanol, selon le même procédé, suivie de la réduction par LiAlH<sub>4</sub> du dérivé oxygéné III (ou IV), qui est une réaction stéréospécifique conservant, comme avec d'autres alcoxysilanes [26,27], la configuration du silicium, conduit préférentiellement au diméthyl-1,2 silacyclopentane I-Z. L'emploi de l'octanol donne aux réactions 1 et surtout 2 une sélectivité suffisamment élevée, et permet aisément la purification de l'hydruire I en présence de l'alcool régénéré lors des réductions 3 et 4.



(II) (Z/E 50/50)

R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> (III, Z/E 25/75) (réaction 1)

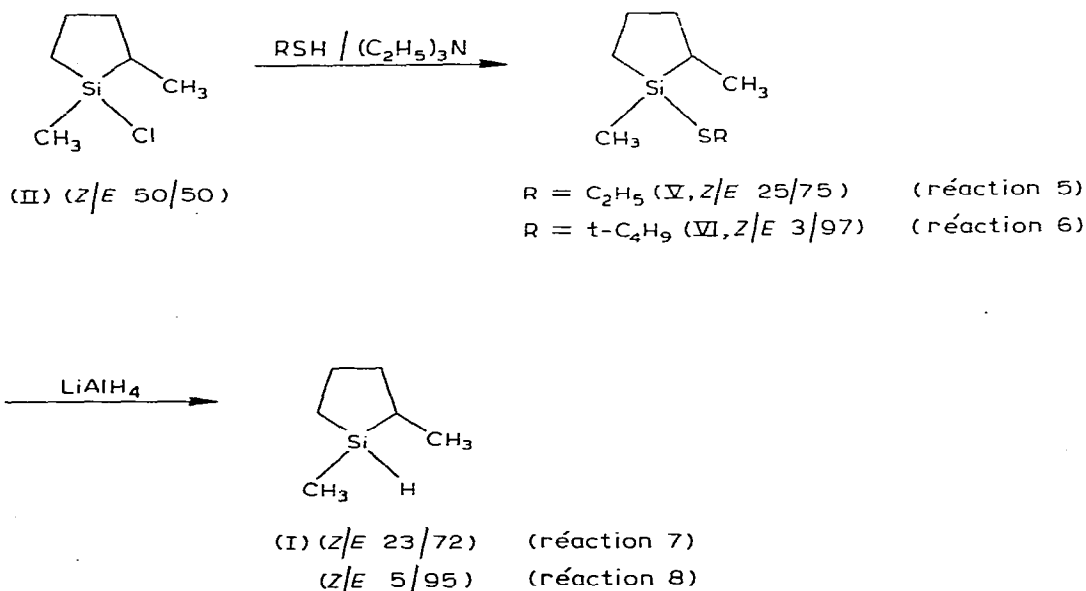
R = CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (IV, Z/E 10/90) (réaction 2)



(I) (Z/E 75/25) (réaction 3)

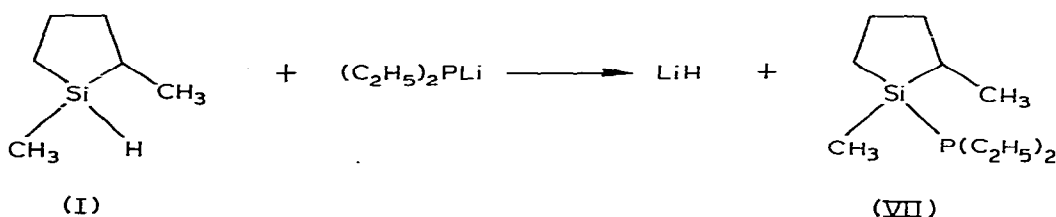
(Z/E 90/10) (réaction 4)

Le même schéma réactionnel à partir d'un thiol au lieu d'un alcool, donne une stéréochimie globale inverse, et permet d'obtenir préférentiellement le diméthyl-1,2 silacyclopentane I-E :



La réaction de thiolyse du chlorosilane II est stéréosélective, et la réduction des dérivés soufrés V et VI stéréospécifique. Contrairement à la réduction des dérivés oxygénés III et IV, la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  en milieu étheré de V et VI met en jeu l'inversion de la configuration du silicium, ce qui est en accord avec la stéréochimie décrite récemment par Corriu et al. [23] pour la même réaction sur un thiosilane acyclique.

Les organolithiens réagissent aisément sur le diméthyl-1,2 silacyclopentane (I), selon un processus  $\text{S}_{\text{N}}\text{-Si}$  hautement stéréospécifique [4]. Nous avons donc envisagé la synthèse du diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (VII) par action de la lithiodiéthylphosphine sur l'hydrogénosilane I à isomère géométrique préférentiel (Tableau 1, réactions 9–11):



Cette réaction de substitution nucléophile au niveau du silicium, qui a été décrite par Fritz et Becker [28] sur plusieurs silylphosphines à liaison  $\text{Si-H}$ , a lieu avec rétention de la configuration du silicium (réactions 9 et 10), comme avec d'autres organolithiens du type nucléophile dur [4,29].

Les silylphosphines optiquement actives n'étant pas connues, ces résultats montrent pour la première fois la stabilité configurationnelle des composés

organosiliciés à liaison Si—P. Aucune isomérisation notable n'a été observée, ni dans la solution étherée en cours de réaction (RMN  $^{31}\text{P}$ ), ni lors de la séparation par distillation.

## 2. Synthèse du diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 germacyclopentane (XI) à isomère géométrique préférentiel (Tableau 1 et schéma 1)

Comme les isomères géométriques du diméthyl-1,2 silacyclopentane (I), ceux du composé isologue germanié VIII sont séparables par distillation sur colonne à bande tournante [7,8b]. Ce composé constitue par conséquent une excellente matière première pour accéder au système stéréochimique XI (Tableau 1, réactions 12–14). Toutefois, la substitution de l'hydrogène par le groupement diéthylphosphino est plus difficile à réaliser qu'en série siliciée (Rdt. 50%). Nous recommandons cette voie pour la synthèse du composé XI enrichi en isomère Z (réaction 12).

Pour la synthèse du composé XI enrichi en isomère E, nous proposons deux réactions stéréosélectives (15 et 16), qui ont lieu avec d'excellents rendements. En effet, le dérivé bromé IX étant configurationnellement instable [8b], son épimérisation rapide dans un milieu réactionnel suivie d'une substitution stéréosélective (favorisée au niveau de la face du cycle la moins encombrée au cours d'un processus  $S_N-Ge$  par exemple), comme lors de l'alcoolyse, de la thiolysse ou de l'aminolyse [8a,c], fournit un produit ayant un rapport d'isomères toujours favorable à l'isomère E.

La réaction d'échange 17 doit faire intervenir un processus stéréospécifique impliquant la rétention de la configuration du germanium, qui pourra être

SCHEMA 1

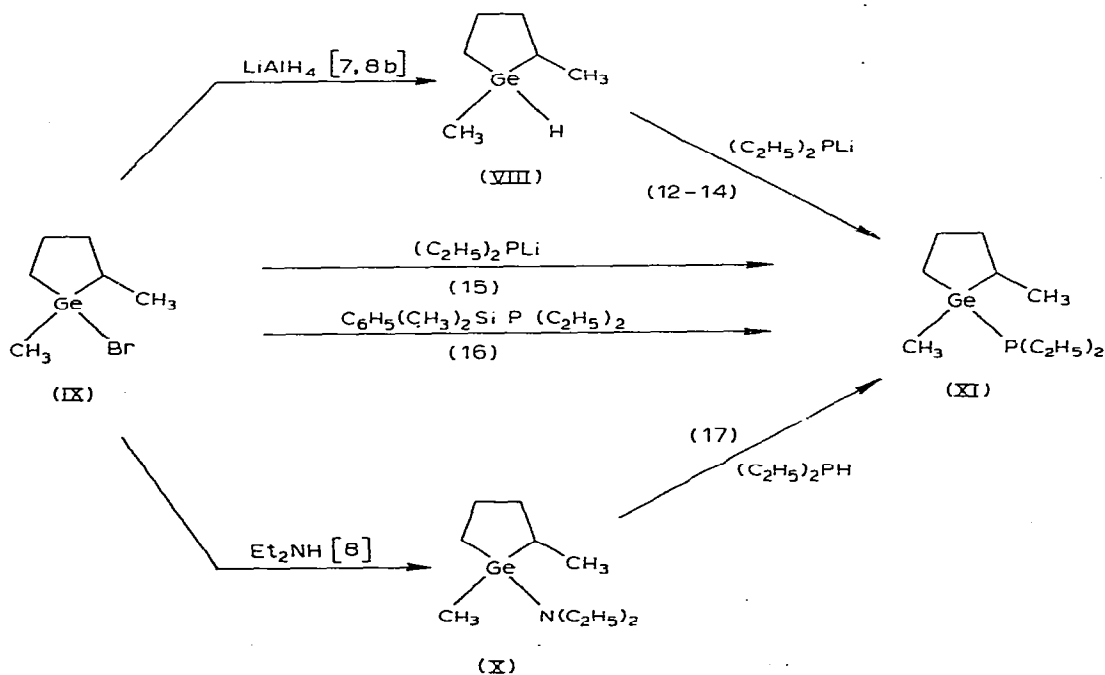


TABLEAU I

## REACTIONS EFFECTUEES SUR LES DIMETHYL-1,2-SILA (OU GERMA) CYCLOPENTANES ET STEREOCHIMIE

Réaction	Composé de départ	Z/E	Réactif	Produit	Z/E	Stereochimie prédominante
1	$\text{>Si-Cl (II)}$	50/50	octanol-1	$\text{>Si-O(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \text{ (III)}$	25/75	stéréosélectif
2	$\text{>Si-Cl (II)}$	50/50	octanol-2	$\text{>Si-OCH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3 \text{ (IV)}$	10/90	stéréosélectif
3	$\text{>Si-O(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \text{ (III)}$	25/75	$\text{LiAlH}_4$	$\text{>Si-H (I)}$	75/25	réétention
4	$\text{>Si-OCH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3 \text{ (IV)}$	10/90	$\text{LiAlH}_4$	$\text{>Si-H (I)}$	90/10	réétention
5	$\text{>Si-Cl (II)}$	50/50	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{>Si-SC}_2\text{H}_5 \text{ (V)}$	25/75	stéréosélectif
6	$\text{>Si-Cl (II)}$	50/50	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$\text{>Si-S-t-C}_4\text{H}_9 \text{ (VI)}$	3/97	stéréosélectif
7	$\text{>Si-SC}_2\text{H}_5 \text{ (V)}$	25/75	$\text{LiAlH}_4$	$\text{>Si-H (I)}$	23/72	inversion
8	$\text{>Si-S-t-C}_4\text{H}_9 \text{ (VI)}$	3/97	$\text{LiAlH}_4$	$\text{>Si-H (I)}$	5/95	inversion
9	$\text{>Si-H (I)}^a$	90/10	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Si-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (VII)}$	12/88	réétention
10	$\text{>Si-H (I)}$	30/70	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Si-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (VII)}$	75/25	réétention
11	$\text{>Si-H (I)}$	50/50	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Si-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (VII)}$	50/50	réétention
12	$\text{>Ge-H (VIII)}$	70/30	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Ge-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (XI)}$	30/70	réétention
13	$\text{>Ge-H (VIII)}$	30/70	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Ge-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (XI)}$	65/35	réétention
14	$\text{>Ge-H (VIII)}$	40/60	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Ge-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (XI)}$	55/45	réétention
15	$\text{>Ge-Br (IX)}$	55/45	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PLi}$	$\text{>Ge-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (XI)}$	28/72	stéréosélectif
16	$\text{>Ge-Br (IX)}$	55/45	$\text{C}_6\text{H}_5\text{(CH}_3\text{)}_2\text{SiP(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$	$\text{>Ge-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (XI)}$	25/75	stéréosélectif
17	$\text{>Ge-N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (X)}$	25/75	$\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{PII}$	$\text{>Ge-P(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \text{ (XI)}$	25/75	réétention ou stéréosélectif

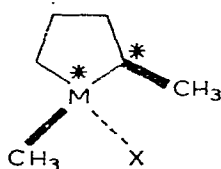
<sup>a</sup> Les rapports d'isomères *l-Z/l-E* utilisés sont issus soit de fractions distillées sur colonne à bande tournante, soit des réactions 3, 4, 7, 8.

démontré lorsque l'isomère aminé X-Z sera accessible [8c].

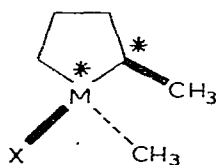
Les deux isomères géométriques du système stéréochimique XI à liaison Ge—P sont donc, comme ceux de l'isologue silicié VII, configurationnellement stables dans les conditions expérimentales utilisées. Les germylphosphines acycliques optiquement actives ne sont pas connues. Certains d'entre nous [30] ont antérieurement décrit des sila-2 (ou germa-2) phospholannes à isomère géométrique préférentiel, mais qui ne répondent pas aux critères stéréochimiques énoncés plus haut.

### Analyse configurationnelle

Les dérivés du diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane présentent deux centres asymétriques et existent sous la forme de deux couples de diastérisomères *Z* et *E*. Ces isomères sont nommés en utilisant la règle séquentielle (Cahn, Ingold, Prelog) de priorité des substituants, de sorte que les groupements méthyles M—CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> sont en *cis* dans l'isomère *E* si X ≠ H, et en *trans* si X = H.



x = H , isomère *Z*  
x ≠ H , isomère *E*



x = H , isomère *E*  
x ≠ H , isomère *Z*

Les travaux antérieurs ont montré que la spectrométrie de RMN constituait une excellente technique d'analyse configurationnelle des systèmes A—D, en particulier la résonance du <sup>13</sup>C dans le groupement M—CH<sub>3</sub>. Comme dans les méthylcyclopentanes et leurs dérivés [31], la position vicinale des deux groupements méthyles dans le système diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentanique permet une analyse configurationnelle très sûre par cette technique [4,5,7,8, 12b,16], même si le groupement X est complexe et anisotrope [16]. La résonance protonique du groupement M—CH<sub>3</sub> est utilisée de la même manière, mais plutôt pour le dosage des isomères géométriques (influence du milieu [13,14], de la température [12b]), car l'analyse configurationnelle est parfois incertaine [16].

Un autre aspect de cette technique consiste à examiner les signaux de résonance du noyau X magnétiquement actif, dans les deux isomères. Pour X = <sup>1</sup>H ou <sup>19</sup>Fe le blindage de cet atome X par le groupement C<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> en *cis* confirme parfaitement les configurations attribuées par l'analyse des signaux <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C du groupement M—CH<sub>3</sub> [4,7,8].

Dans le cas des nouveaux composés VII et XI, les trois séries de spectres de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P), qui sont consignés dans le Tableau 2, donnent aussi des résultats homogènes. Le signal M—CH<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) le plus blindé, et le signal <sup>31</sup>P le plus déblindé, dus au même isomère géométrique, sont attribués à l'isomère VII (ou XI)-*E* qui possède les deux groupements méthyles en position *cis*.

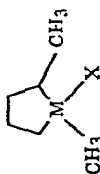
Les configurations des autres dérivés nouveaux (III—VI), attribuées de la

TABLEAU 2

DONNEES SPECTROMETRIQUES DE RMN ( $\delta$ , ppm) DES DERIVES SILA (OU GERMA) CYCLOPENTANIQUES PRESENTANT UN ATOME X MAGNETIQUE-  
MENT ACTIF

$\delta$ (MCH <sub>3</sub> ) ( <sup>1</sup> H)		$\delta$ (MCH <sub>3</sub> ) ( <sup>13</sup> C)		$\delta$ (X)	
Z	E	Z	E	Z	E
0.06	0.13 (CCl <sub>4</sub> , TMS)	-7.6	-5.0 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , TMS)	4.01	3.83 (CCl <sub>4</sub> , TMS)
0.23	0.21 (CCl <sub>4</sub> , TMS)	-4.0	-6.5 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , TMS)	-169.23	-163.01 (CCl <sub>4</sub> , CFCl <sub>3</sub> )
0.13	0.10 (C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> , TMS)	-8.6	-5.4 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , TMS)	-91.0	-87.5 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
0.15	0.22 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , TMS)	-3.3	-7.1 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , TMS)	4.2	4.0 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , TMS)
0.28	0.24 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , TMS)			-76.6	-72.6 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )

$\left\{ \begin{array}{l} M = \text{Si}, X = \text{H} [4] \\ M = \text{Si}, X = \text{19F} [4] \\ M = \text{Si}, X = \text{31P} \\ M = \text{Ge}, X = \text{1H} [7] \\ M = \text{Ge}, X = \text{31P} \end{array} \right.$





même manière à partir des signaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du groupement  $\text{M}-\text{CH}_3$ , sont en accord avec celles des homologues oxygénés ou soufrés déjà décrits [5,8].

## Conclusion

La stéréochimie des réactions décrites, en particulier la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  des dérivés oxygénés et soufrés, confirme que le système diméthyl-1,2 sila-cyclopentanique, contrairement au système homologue cyclobutanique [15], se comporte comme les silanes acycliques optiquement actifs lors des réactions au niveau de l'atome de silicium [4,11b,12b].

Les premiers systèmes stéréochimiques à liaison  $\text{Si}-\text{P}$  ou  $\text{Ge}-\text{P}$ , les diéthyl-phosphino-1 diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentanes, qui peuvent être obtenus enrichis en l'un ou l'autre des isomères géométriques, sont configurationnellement stables, et semblent pouvoir être utilisés sans réserve dans l'analyse de la stéréochimie des réactions au niveau de l'atome de silicium ou de germanium, ce que nous nous proposons d'entreprendre.

## Partie expérimentale

Les spectres de RMN ( $^1\text{H}$ ) ont été enregistrés sur les spectromètres Varian T 60 et EM 360 A à 60 MHz, et Bruker WH 90 à 90 MHz. Les valeurs des déplacements chimiques ( $\delta$ , ppm) sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les spectres de RMN ( $^{31}\text{P}$ ) ont été réalisés sur les spectromètres Perkin—Elmer R 10 à 24.3 MHz, ou Bruker WH 90 à 36.4 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pris comme référence externe, et comptés négativement vers les champs forts.

Les spectres de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) ont été enregistrés en découplage total  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  sur le spectromètre Bruker WP 60 à 15.08 MHz, avec le TMS comme référence interne.

Les analyses stéréochimiques ont été effectuées, dans tous les cas, avant et après distillation afin de mettre en évidence une éventuelle épimérisation au niveau des centres chiraux.

Les rapports d'isomères géométriques *Z/E* ont été déterminés à partir des signaux de RMN  $\text{M}-\text{CH}_3$  ( $^1\text{H}$ ) obtenus sans accumulateur. L'intégration des signaux  $^{31}\text{P}$  dans les deux isomères *Z* et *E* des composés VII et XI, correspondant à des spectres accumulés avec un délai entre deux impulsions important (9 secondes), donne des résultats comparables.

### *Octyloxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (III) Z/E 25/75*

*Réaction 1.* Une solution pentanique de 100  $\text{cm}^3$  contenant 22.5 g (0.173 mol) d'octanol et 17.5 g (0.173 mol) de triéthylamine est ajoutée goutte à goutte à 23.3 g (0.157 mol) de chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (II-*Z/E* 50/50) [4] dans 300  $\text{cm}^3$  de pentane. On chauffe au reflux pendant 2 jours. Le précipité de chlorhydrate d'amine est filtré, lavé au pentane et la solution distillée. Poids de III obtenu: 31.4 g (rdt. 83%). Eb. 140—143°C/15 mmHg. RMN ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta(\text{SiCH}_3)$  0.13 et 0.11 ppm (singulets d'int; rel. 25/75).

### *(Méthyl-1 heptyloxy)-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (IV) Z/E 10/90*

*Réaction 2.* Même technique à partir de 12.5 g (0.0965 mol) d'octanol-2, 9.75 g (0.0965 mol) de triéthylamine et 13.02 g (0.0877 mol) de chloro-1

diméthyl-1,2 silacyclopentane (II-Z/E 50/50). Poids de IV obtenu: 16,7 g (rdt. 78%). Eb. 138–142 °C/18 mmHg. RMN (<sup>1</sup>H, CCl<sub>4</sub>): δ(SiCH<sub>3</sub>) 0,15 et 0,19 ppm (singulets d'int. rel. 10/90).

*Ethylthio-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (V) Z/E 25/75*

*Réaction 5.* Même technique à partir de 9,4 g (0,151 mol) d'éthylmercaptan, 5,2 g (0,0525 mole) de triéthylamine et 7,1 g (0,0478 mol) de chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (II-Z/E 50/50). Poids de V obtenu: 6,2 g (rdt. 74%). Eb. 103–105 °C/35 mmHg. RMN (<sup>1</sup>H, CCl<sub>4</sub>): δ(SiCH<sub>3</sub>) 0,34 et 0,28 ppm (singulets d'int. rel. 25/75), δ(SCH<sub>2</sub>) 2,46 ppm (quadruplet, J 7 Hz), δ(S—C—CH<sub>3</sub>) 1,26 ppm (triplet).

*t-Butylthio-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (VI) Z/E 3/97*

*Réaction 6.* Même technique à partir de 9,9 g (0,109 mol) de t-butylmercaptan, de 11,2 g (0,109 mol) de triéthylamine et 14,8 g (0,1 mol) de chloro-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (II-Z/E 50/50). Poids de VI obtenu: 9,8 g (rdt. 81%). Eb. 110–113 °C/20 mmHg. RMN (<sup>1</sup>H, CCl<sub>4</sub>): δ(SiCH<sub>3</sub>) 0,40 et 0,35 ppm (singulets d'int. rel. 3/97), δ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) 1,40 ppm (singulet).

*Diméthyl-1,2 silacyclopentane (I)*

Le diméthyl-1,2 silacyclopentane est préparé soit selon la méthode antérieurement décrite et les isomères géométriques séparés par distillation sur colonne à bande tournante [4], soit selon les réactions 3, 4, 7, 8.

*Réaction 3.* Une solution étherée de 200 cm<sup>3</sup> contenant 31,2 g (0,128 mol) d'octyloxy-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (III-Z/E 25/75) est ajoutée goutte à goutte à 4,85 g (0,128 mol) de LiAlH<sub>4</sub> dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On chauffe au reflux pendant 24 h. Après hydrolyse et extractions à l'éther, on sèche la solution organique sur CaCl<sub>2</sub>. La distillation conduit à 10,8 g de I (Rdt. 75%). Eb. 80–83 °C/400 mmHg. (lit. 112 °C/p. atm.) [4]. L'analyse chromatographique et le spectre de RMN (<sup>1</sup>H) selon [4] donnent: I-Z/E 75/25.

*Réaction 4.* Même technique à partir de 16,5 g (0,068 mol) de composé IV (Z/E 10/90), et de 2,57 g (0,068 mol) de LiAlH<sub>4</sub>. Poids de I obtenu: 6,1 g (rdt. 79%). Rapports d'isomères: I-Z/E 90/10.

*Réaction 7.* Même technique à partir de 6,1 g (0,035 mole) d'éthylthio-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (V-Z/E 25/75) et de 1,33 g (0,035 mole) de LiAlH<sub>4</sub>. Poids de I obtenu: 2,95 g (rdt. 74%). Rapport d'isomères I-Z/E 23/72.

*Réaction 8.* Même technique à partir de 9,7 g (0,048 mol) de t-butylthio-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (VI-Z/E 3/97) et de 1,82 g (0,048 mol) de LiAlH<sub>4</sub>. Poids de I obtenu: 4,3 g (rdt. 78%). Rapport d'isomères: I-Z/E 5/95.

*Diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 silacyclopentane (VII)*

*Préparation de la lithiodiéthylphosphine.* La diéthylphosphine (1,05 g; 0,0117 mol), en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, est ajoutée goutte à goutte à 5,83 cm<sup>3</sup> d'une solution de butyllithium à 128 g l<sup>-1</sup> (0,0117 mol) dans l'hexane. Un dégagement de butane apparaît et la réaction est exothermique. Le milieu réactionnel jaune clair est ensuite porté au reflux pendant une heure afin de compléter la réaction.

*Action de la lithiodiéthylphosphine sur le diméthyl-1,2 silacyclopentane (I).*

*Réaction 9.* Le composé I-Z/E 90/10 (1.33 g; 0.0117 mol) en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajouté progressivement à la lithiodiéthylphosphine obtenue comme ci-dessus (0.0117 mol). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 48 h à la température ambiante. Après élimination de l'hydrure de lithium par centrifugation, la solution est concentrée. La distillation fractionnée conduit à 1.44 g de dérivé VII (Z/E 12/88). Rdt. 61%. Eb. 56°C/0.1 mmHg. RMN (<sup>1</sup>H, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(SiCH<sub>3</sub>): 0.13 (doublet, <sup>3</sup>J(H-C-Si-P) 2.5 Hz) et 0.10 ppm (doublet, <sup>3</sup>J(H-C-Si-P) 3.7 Hz), int. rel. 12/88; (<sup>31</sup>P, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2 signaux à δ -91 ppm (13%) et δ -87.5 ppm (87%); (<sup>13</sup>C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(SiCH<sub>3</sub>): -4.0 (<sup>2</sup>J(C-Si-P) 5.4 Hz) et -6.5 ppm (<sup>2</sup>J(C-Si-P) 9.9 Hz), le doublet le plus intense est à champ fort.

*Réaction 10.* A partir du diméthyl-1,2 silacyclopentane I-Z/E 30/70 (2.65 g; 0.0232 mol), de 2.09 g (0.0232 mol) de diéthylphosphine et de la même quantité molaire de butyllithium, on recueille 2.95 g de dérivé VII (Z/E 75/25), rdt. 63%. Contrairement aux spectres de RMN précédents, les signaux SiCH<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) les plus intenses sont à champ faible (int. rel. 72/25 pour <sup>1</sup>H), et le signal <sup>31</sup>P le plus intense à champ fort (75%).

La réaction II est conduite de la même façon à partir d'un composé I-Z/E 50/50. On obtient un dérivé VII-Z/E 50/50.

#### *Diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 germacyclopentane (XI)*

*Réaction 12.* La lithiodiéthylphosphine est préparée comme précédemment à partir de 0.57 g (0.0063 mol) de diéthylphosphine et de 3.17 cm<sup>3</sup> d'une solution de butyllithium (0.0063 mol) à 128 g l<sup>-1</sup> dans l'hexane. Après addition de 1 g (0.0063 mol) de diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII-Z/E 70/30) [7,8b], le mélange réactionnel est porté en tube scellé à 60°C pendant 20 h. L'analyse par RMN (<sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P) montre alors la formation de diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 germacyclopentane (XI-Z/E 30/70). 0.79 g sont isolés par distillation. Rdt. 51%. Eb. 83-89°C/0.15 mmHg. RMN (<sup>1</sup>H, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(GeCH<sub>3</sub>) 0.28 (doublet, <sup>3</sup>J(H-C-Ge-P) = 1.9 Hz) et 0.24 ppm (<sup>3</sup>J(H-C-Ge-P) 2.9 Hz), int. rel. 30/70; (<sup>31</sup>P, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2 signaux à δ -76.6 ppm (30%) et δ -72.6 ppm (70%); (<sup>13</sup>C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(GeCH<sub>3</sub>) -3.3 (<sup>2</sup>J(C-Ge-P) 5 Hz) et -7.1 ppm (<sup>2</sup>J(C-Ge-P) 7.5 Hz), le doublet le plus intense est à champ fort.

Dans les mêmes conditions expérimentales, à partir du diméthyl-1,2 germacyclopentane VIII-Z/E 30/70 (réaction 13) ou 40/60 (réaction 14), on obtient la germylphosphine XI-Z/E 65/35 et 55/45 respectivement.

*Réaction 15.* La lithiodiéthylphosphine est préparée comme précédemment en utilisant 0.73 g (0.0081 mol) de diéthylphosphine et 3.46 g d'une solution de butyllithium à 15% dans l'hexane (0.0081 mol). Le bromo-1 diméthyl-1,2 germacyclopentane IX-Z/E 55/45 [7,8b] (1.93 g; 0.0081 mol) en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther, est alors ajouté. La réaction est faiblement exothermique. Après élimination par centrifugation du bromure de lithium et concentration de la phase organique on recueille 1.02 g de dérivé XI séparé par distillation (rdt. 51%). Eb. 83-89°C/0.15 mmHg. L'analyse spectrométrique de RMN (<sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P) indique un rapport d'isomères XI-Z/E 28/72.

*Réaction 16.* La diéthyl(diméthylphénylsilyl)phosphine (0.39 g; 0.0017 mol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de 0.40 g (0.0017 mol) de composé bromé IX-Z/E 55/45, dans 5 cm<sup>3</sup> d'éther refroidi à 0°C. L'analyse par

RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ) du mélange réactionnel montre la formation quantitative du diéthylphosphino-1 diméthyl-1,2 germacyclopentane XI-Z/E 25/75.

*Réaction 17.* A 3.15 g de diéthylamino-1 diméthyl-1,2 germacyclopentane (X-Z/E 25/75) [8] (0.0137 mol), en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène, on ajoute 1.23 g de diéthylphosphine (0.0137 mol) en solution dans 5 cm<sup>3</sup> du même solvant. La distillation conduit à 2.81 g de dérivé XI (rdt. 83%). Rapport d'isomères XI-Z/E 25/75.

## Bibliographie

- 1 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 525 et 3495; (b) idem, *Tetrahedron*, 30 (1974) 749 et 759.
- 2 (a) B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2637 et 6819; (b) idem, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1534.
- 3 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593.
- 4 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 187.
- 5 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, F.K. Cartledge et J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 203.
- 6 (a) H. Sakurai et M. Murakami, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5080; (b) idem, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 49 (1976) 3185.
- 7 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et F. Piau, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C 69.
- 8 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et J. Cavezzan, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3255; (b) idem, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 163; (c) idem, *ibidem*, 165 (1979) 175.
- 9 D. Seyferth, Houn-Min Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 39.
- 10 C.S. Cundy, M.F. Lappert, J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 910.
- 11 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C 18; (b) idem, *ibidem*, 128 (1977) C 21.
- 12 (a) J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres et M. Joly, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 275 (1972) 1049; (b) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 289.
- 13 F.K. Cartledge, J. Fayssoux et B.G. McKinnie, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 15.
- 14 F.K. Cartledge, B.G. McKinnie et J. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 7.
- 15 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 282 (1976) 253; (b) idem, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 271.
- 16 J. Dubac, G. Dousse, J. Barrau, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4499.
- 17 E.L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill, New York, 1962, p. 436.
- 18 L.H. Sommer, J.D. Citron et G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4729.
- 19 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 251.
- 20 J. Pijselman et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 139.
- 21 L.H. Sommer et J.D. Citron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5797.
- 22 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 79.
- 23 R.J.P. Corriu, J.M. Fernandez et C. Guerin, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 25.
- 24 C. Breliere, R.J.P. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 107.
- 25 (a) M. Gielen et Y. Tondeur, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C 25; (b) idem, *Nouveau J. Chim.*, 2 (1978) 117.
- 26 (a) L.H. Sommer, C.L. Frye et G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3276; (b) L.H. Sommer, K.W. Michael et W.D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 868.
- 27 R. Corriu et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3491.
- 28 G. Fritz et G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 372 (1970) 180.
- 29 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 30 (a) C. Couret, J. Escudie, J. Satgé et G. Redoules, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 279 (1974) 225; (b) idem, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 7 (1977) 99.
- 31 M. Christl, H.J. Reich et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3463.