

Journal of Organometallic Chemistry, 267 (1984) 93–106
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION DE $R_2M=MR_2$ A PARTIR DE DISILA-1,2 ET DIGERMA-1,2 CYCLOHEXENES-4

ANNETTE MARCHAND, PIERRE GERVAL, FRANÇOISE DUBOUDIN, (avec la collaboration technique de M.-H. GAUFRYAU)

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au C.N.R.S. (LA 35), Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405-Talence Cedex (France)

MARGUERITE JOANNY et PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062-Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 19 décembre 1983)

Summary

Intermediates with π -bonded Si or Ge are generated during gas phase pyrolysis of 1,2-disila- or 1,2-digerma-cyclohex-4-enes.

Compounds such as $R_2M=MR_2$ are successfully trapped by addition or [2 + 2] and [4 + 2] cycloadditions. These results were proved by mass spectrometry.

Résumé

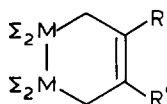
Les intermédiaires π -liés siliciés et germaniés ont été synthétisés durant la pyrolyse de disila-1,2 et de digerma-1,2 cyclohexènes-4.

Les composés de type $R_2M=MR_2$ ont été mis en évidence lors des réactions d'addition ou de cycloadditions [2 + 2] et [4 + 2]. Ces résultats ont été confirmés par spectrométrie de masse.

La présence d'entités possédant la double liaison métal-métal a fait l'objet depuis quelques années d'un certain nombre de publications. De telles espèces ont été mises en évidence aussi bien au cours de réactions de pyrolyse que de thermolyse pour des dérivés organosiliciés [1–17] ou organogermaniés [6,18–20].

De même, le radical-cation de ces intermédiaires a été observé sous impact électronique [1,2,14,21–24].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la série de dérivés I à VI. Ces composés sont susceptibles de donner naissance par pyrolyse à des intermédiaires renfermant une double liaison $M=M$ ($M = \text{Si}$ ou Ge).



R, R'	Σ₂M	
	Me₂Si	Et₂Ge
R = R' = H	I	IV
R = H, R' = Me	II	V
R = R' = Me	III	VI

Récemment nous avons réalisé l'étude physico-chimique approfondie des disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4 par spectrométries de vibration (infrarouge et Raman), ultraviolette et de RMN [25].

En particulier, nous avons montré que la comparaison des résultats de ce travail avec ceux de sila-1 ou germa-1 cyclopentènes-3, que nous avons faits précédemment [26], mettait en évidence d'une part la faible tension du cycle dans les disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4, d'autre part la présence d'un double "effet β" provoqué par la conjugaison $\sigma(\text{CH}_2\text{-M})-\pi(\text{C}=\text{C})$ qui apparaît du fait de la non planéité du cycle.

Ces résultats surprenants nous ont amenés à effectuer la fragmentation sous impact électronique et la pyrolyse des dérivés I à VI.

On sait en effet que des analogies de coupures entre cette méthode et celles induites par pyrolyse ont été souvent notées [2,27] pour un grand nombre de rétro Diels-Alder.

(A) Fragmentation sous impact électronique des disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4

Les spectres de masse de tous ces produits sont similaires. Cependant, ceux des composés germaniés semblent plus complexes du fait de la présence des cinq isotopes du germanium.

Nous avons calculé le spectre monoisotopique du dérivé IV; sa comparaison avec celui du composé silicié I met en évidence cette similitude (cf. Schéma 2, Tableau 1 partie expérimentale).

Contrairement aux études de Dougherty [27] et aux travaux de Roark et Peddle [2] sur la fragmentation de disila-7,8 bicyclo-[2.2.2]octadiène-2,5, nous n'observons qu'un faible pic métastable lié au processus de décomposition électrocyclique conduisant à l'entité ($\text{R}_2\text{M}=\text{MR}_2$) qui donne le pic de base de tous les spectres. Ce résultat n'est pas en contradiction avec la nature électrocyclique de la fragmentation; il indique qu'il existe un état de transition faiblement énergétique, accompagné d'une constante de vitesse relativement élevée qui rend compte de la haute probabilité de cette coupure. D'ailleurs des mesures à différentes énergies (12 à 70 eV) ont confirmé ce résultat et ont montré que cette réaction est encore plus facile pour nos dérivés siliciés que pour ceux de Roark et Peddle [2]. La même étude montre que la fragmentation des composés germaniés a lieu encore plus aisément.

(B) Pyrolyse des disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexènes-4

Technique expérimentale

Nous avons conçu un dispositif de pyrolyse (pouvant fonctionner jusqu'à 1000°C avec un vide maximum de 10^{-4} Torr), relié directement à une cellule infrarouge à gaz.

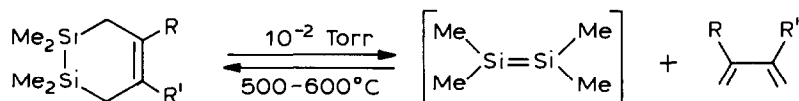
Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés en continu et exploités, malgré la très faible concentration des produits, grâce à la technique d'accumulation des spectres et de traitement des données par ordinateur.

Pour des analyses complémentaires les produits réactionnels ont été ensuite recueillis à -180°C , séparés par chromatographie et analysés par spectrométries de masse, RMN, UV, IR et Raman.

Parfois nous avons employé une autre technique d'analyse au cours de laquelle les produits ont été piégés à basse température directement à la sortie du four et ont pu être étudiés par spectrométrie RPE ou Raman en matrice d'argon jusqu'à une température de 10 K.

I. Pyrolyse de tétraméthylidisila-1,2 cyclohexènes-4

(a) Entre 500 et 600°C, La réaction la plus facile est la cycloélimination [$6 \rightarrow 4 + 2$] sans aucune autre scission antagoniste de la molécule de départ.



Pour chacun des disilanes I à III, nous avons observé la formation de butadiène, isoprène ou diméthyl-1,3 butadiène qui ont été caractérisés par chromatographie, par spectrométrie infrarouge et par RMN. Pour le dérivé I ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$), les deux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ du butadiène ont été observées à 1608 et 1597 cm^{-1} .

Le tétraméthylidisilène formé a été caractérisé par diverses méthodes.

Par spectrométrie Raman, en matrice d'argon à 10 K, on observe une bande de fréquence 630 cm^{-1} , absente du spectre du dérivé de départ I et qui disparaît dès qu'on élève la température.

Nous proposons d'attribuer cette bande à la vibration de valence $\nu(\text{Si}=\text{Si})$ car sa fréquence est nettement supérieure à celle de l'absorption $\nu(\text{Si}-\text{Si})$ des disilacyclohexènes: 405 (I), 408 (II) et 413 cm^{-1} (III). Pour le tétraméthylidisilène, West et al. [16,28] situe la vibration $\nu(\text{Si}=\text{Si})$ à 530 cm^{-1} alors que la vibration $\nu(\text{Si}-\text{Si})$ du trisilane précurseur se trouve à 320 cm^{-1} , valeur bien inférieure à celle observée dans des alkyl- ou phényl-polysilanes [29]. La conjugaison des groupes aryles avec le silicium explique un tel abaissement de fréquences.

Nos valeurs sont donc compatibles avec celles de West [28] puisque la fréquence de $\nu(\text{Si}=\text{Si})$ serait environ 200 cm^{-1} plus élevée que celle d'une simple liaison Si-Si.

Par voie chimique, la présence de $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ a pu être prouvée par diverses réactions: polymérisation, additions sur divers composés, cycloaddition [$4 + 2$] ou [$2 + 2$].

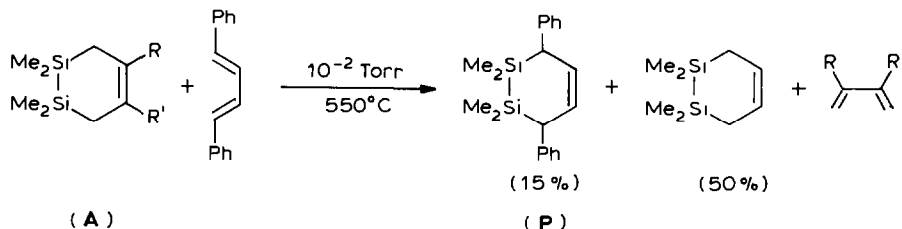
(1) La polymérisation s'effectue spontanément alors que la dimérisation n'a pas lieu contrairement au diméthylsilaéthylène $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ [30,31] ou au silaéthylène stable de Brook [32].

(2) L'addition de gaz chlorhydrique sur le dérivé I, à la sortie du four de pyrolyse,

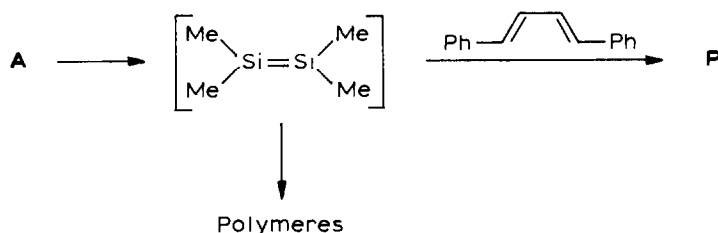
conduit à la formation de $\text{HMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ caractérisé par comparaison avec un échantillon synthétisé par une autre voie [33].

(3) Le tétraméthylidisilène s'est révélé être un excellent diénophile dans les réactions de Diels-Alder puisque la cycloaddition [4 + 2] est réalisée très facilement.

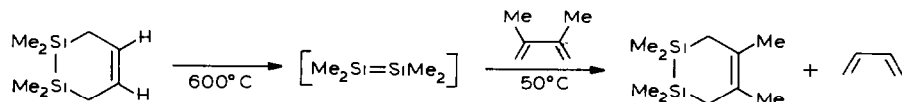
Nous avons effectué plusieurs pyrolyses en présence de quantités variables de diènes antagonistes. Par exemple, avec le diphenyl-1,4 butadiène-1,3, produit stable dans les conditions opératoires employées, on observe dans tous les cas 50% de décomposition du disilane de départ (A) et 15% de formation de l'adduit (P).



Ce processus indique bien que la décomposition est monomoléculaire et qu'il y a formation intermédiaire du tétraméthylidisilène "libre" d'après

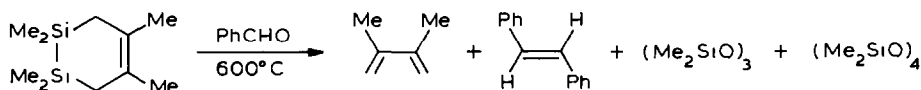


Avec le diméthyl-2,3 butadiène introduit à la sortie du four de pyrolyse, on a pu observer instantanément la réaction suivante:



alors que le disilane de départ ne réagit pas à 50°C sur le diméthylbutadiène.

(4) Nous avons également réalisé la pyrolyse du dérivé III en présence de benzaldéhyde, ce qui nous a permis de mettre en évidence les dérivés suivants:

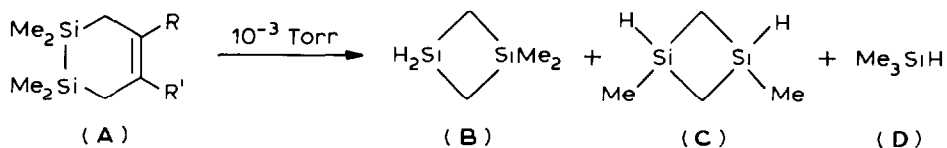


Le mécanisme permettant d'interpréter la formation de ces composés fait intervenir la cycloaddition [2 + 2] de l'intermédiaire $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ sur la double liaison >C=O du benzaldéhyde conduisant à un disilaoxétane. Celui-ci se scinde pour former un silaéthylène qui, par addition sur PhCHO , conduit à un silaoxétane $\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{CHPh}-\text{CHPh}$ lequel se décompose en *trans* stilbène et polysiloxanes cycliques [3].

(b) *Domaine de température supérieure à 600°C .* Lorsque la pyrolyse est conduite à une température supérieure à 600°C d'autres réactions apparaissent. En plus de la cycloélimination vue précédemment on observe simultanément la formation de

disila-1,3 cyclobutanes d'une part, de silylène Me_2Si : et de silacyclopentènes d'autre part.

(1) La première réaction peut s'écrire de la façon suivante:

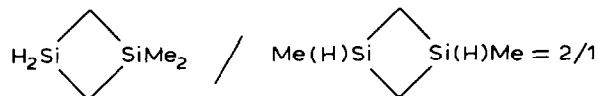


Pour 75% de décomposition de l'adduit de départ (A) on obtient 16% de diméthyl-1,1 disila-1,3 cyclobutane (B), 9% de diméthyl-1,3 disila-1,3 cyclobutane (C) et 0.5% de triméthylsilane (D).

Les disilacyclobutanes, intéressants du point de vue chimique, ont été caractérisés par les fréquences infrarouges des vibrations $\nu(\text{SiH})$: 2142 et 2165 cm^{-1} pour B, 2118 cm^{-1} pour C et 2114 cm^{-1} pour D et par leurs déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si : B $\delta(\text{Si(H)}) - 30.2$ ppm et $\delta(\text{Si(Me)}) 2.3$ ppm; C $\delta(\text{Si}) - 13.6$ ppm.

Les spectres de masse des composés B et C ont confirmé ces attributions. Masse trouvée B: 116.045, Masse trouvée C: 116.046, Masse calc.: 116.048.

La séparation par CPV des disilacyclobutanes conduit à deux dérivés dont le rapport ne varie pas lorsqu'on modifie la pression entre 10^{-3} et 10^{-1} Torr par adjonction d'argon:



Mais par contre leur rendement global varie par rapport au disilane de départ entre 25 et 15% en fonction de la pression.

Ces disilacyclobutanes ont pour origine probable selon le mécanisme proposé par Barton et al. [8]: l'isomérisation du tétraméthylidisilène en triméthylsilylméthylsilylène (E).

En effet, d'après les calculs effectués sur le disilène $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ [34], et par comparaison avec les études théoriques faites sur la stabilité relative de $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ par rapport à leurs silylènes correspondants [35-37], on peut considérer que $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ est plus stable de quelques kilocalories que $\text{Me}_3\text{Si}-\dot{\text{S}}\text{SiMe}$ (E).

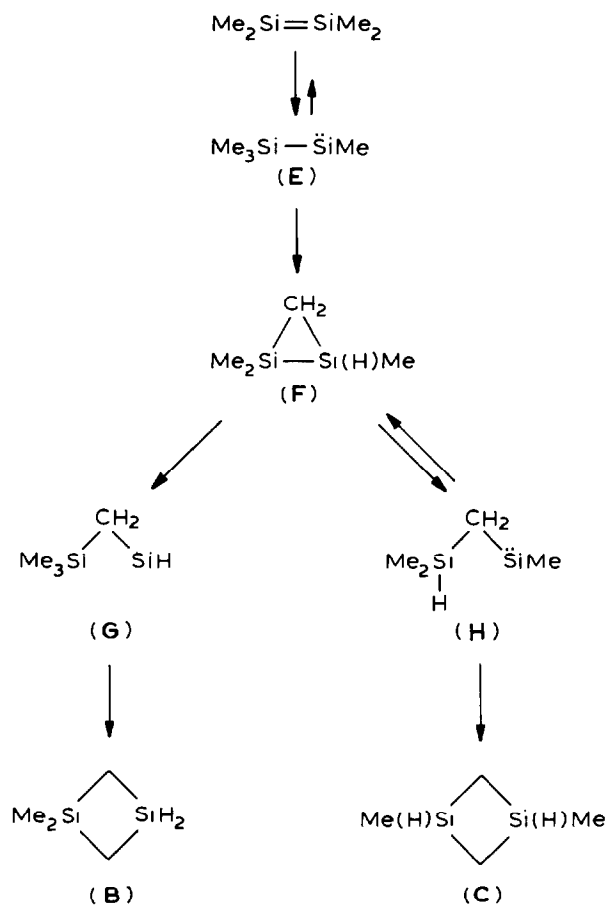
Toutefois Barton [8] a montré qu'après isomérisation, ce dernier dérivé (E) ne produit que très peu de disilène de départ (< 1%).

Le silylène E, par insertion dans une liaison CH du méthyle, donne l'hydrogénocyclopropane intermédiaire F lequel par migration d'un groupement méthyle ou d'un atome d'hydrogène (réaction réversible) conduit à la formation des deux silylènes G et H précurseurs des disilacyclobutanes correspondants B et C après une autre insertion dans une liaison CH d'un méthyle.

L'obtention prépondérante du dérivé B serait due à l'équilibre de la réaction de migration de l'hydrogène du disilacyclopropane F.

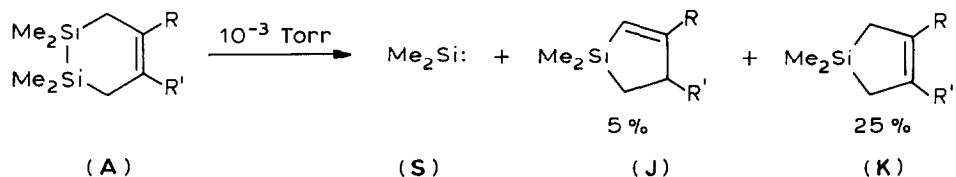
Les variations de rendement des silacyclobutanes s'expliqueraient par le fait suivant: à basse pression $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ formé avec un excès d'énergie s'isomériserait facilement étant donnée la faible probabilité de collisions désactivantes avec le gaz inerte.

Par contre, à moins basse pression, ces collisions peuvent se produire et dans ces



conditions opératoires, le tétraméthylidisilène réagit sur le diène antagoniste au lieu de s'isomériser.

(2) On note en même temps une deuxième réaction qui se produit suivant le schéma:



La présence des sila-2 et sila-3 cyclopentènes (J et K) a été prouvée grâce à des études infrarouges antérieures [26]. Pour $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ a été trouvée à 1568 cm^{-1} (J) et à 1610 cm^{-1} (K).

Les rendements en silacyclopentènes ainsi que le rapport silacyclopentène-3/silacyclopentène-2, égal à 5/1, restent constants quelles que soient les conditions opératoires ce qui est en faveur de l' α -élimination de Me_2Si , silylène dont on a pu obtenir l'insertion dans la liaison SiH.

Toutefois l'addition du diméthylsilylène sur le diène synthétisé peut aussi intervenir [38]. Les calculs théoriques [42] montrent en effet que le disilène $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ est environ 10 kcal plus stable que $\text{H}_3\text{Si}-\ddot{\text{S}}\text{H}$ ou H_2Si .

D'autre part, un signal RPE a été observé sur le produit réactionnel (S) piégé à 100 K.

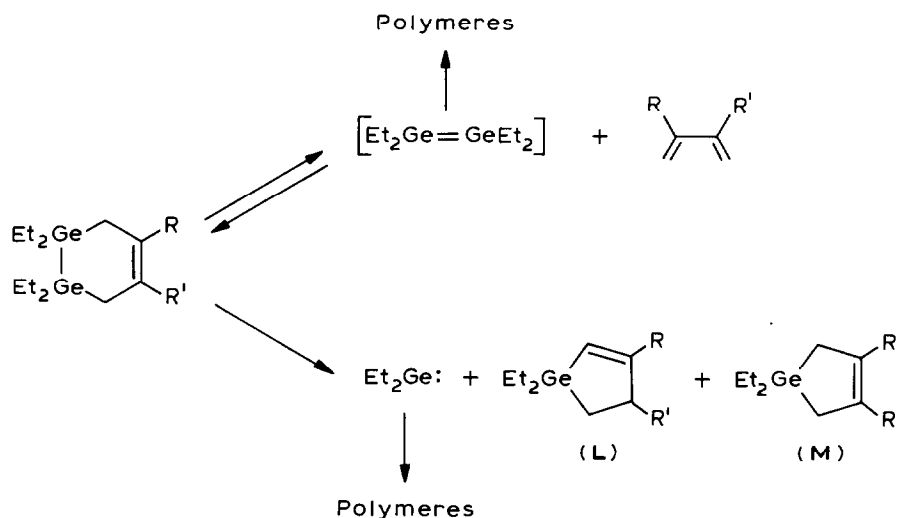
Nous avons remarqué qu'au dessous de 600°C le silylène n'est pas formé.

II. Pyrolyse de tétraéthyldigerma-1,2 cyclohexènes-4

Nous avons observé que la réaction de cycloréversion [4 + 2] a lieu plus facilement (dès 400°C) pour les dérivés germaniés que pour leurs isologues siliciés.

Ceci est en accord avec la comparaison des intensités des pics observés par spectrométrie de masse pour ces deux types de composés (cf. Tableau 1).

Au cours de la décomposition il se forme d'une part du butadiène et du tétraéthyldigermène conduisant par la suite à des polymères, d'autre part du diéthylgermylène qui se polymérise facilement, toujours accompagné de diéthylgermacyclopentènes-2 et -3. Le schéma 1 résume l'ensemble des réactions.



SCHEMA 1. Caractérisation: IR $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1602 \text{ cm}^{-1}$ (L) et 1660 cm^{-1} (M) pour $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ (VI).

Les butadiènes obtenus ainsi que les germacyclopentènes-2 et -3 ont pu être identifiés par leurs spectres de vibration grâce à des études antérieures [26].

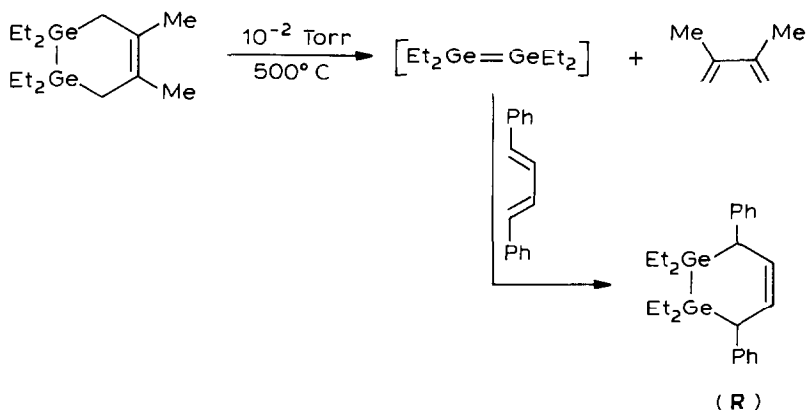
On peut noter que la quantité de germacyclopentènes augmente lorsqu'on élève la température alors que le rapport germacyclopentène-2/germacyclopentène-3 ne varie guère (entre 4,5 et 3,5).

Cette observation est en faveur de l'intervention d'une α -élimination de Et_2Ge conduisant à l'obtention de ces germacyclopentènes bien que l'addition du germylène sur le diène formé puisse intervenir [39]. Cependant, les calculs théoriques [42] montrent que cette dernière réaction est plus difficile pour les dérivés germaniés que pour leurs isologues siliciés.

Le diéthylgermylène a pu être mis en évidence par son insertion dans la liaison $\text{Ge}-\text{H}$ comme dans le cas du diméthylgermylène [40,41].

En ce qui concerne le tétraéthyldigermène, nous n'avons pas pu le caractériser par voie physico-chimique mais sa présence ne fait aucun doute. En effet, la pyrolyse réalisée à 500°C (10⁻² Torr) en particulier avec du diène antagoniste pris en excès (comme le diphenyl-1,4 butadiène stable dans les conditions opératoires) conduit au tétraéthyl-1,1,2,2 digerma-1,2 diphenyl-3,6 cyclohexène-4 (**R**).

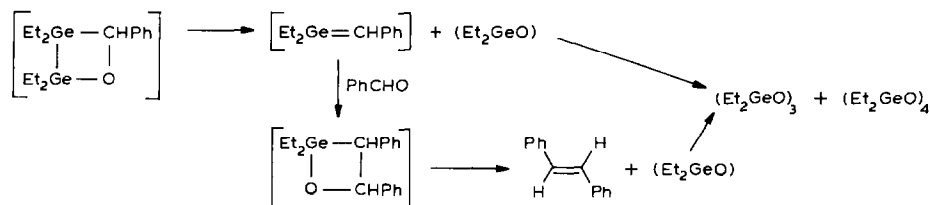
La quantité d'adduit varie peu quand on modifie les pourcentages du diène de départ, ce qui est en faveur de la formation intermédiaire de Et₂Ge=GeEt₂ par décomposition monomoléculaire du digermacyclohexène initial. Cette réaction lente est suivie de l'addition rapide de ce digermène sur le diène présent en grande quantité dans le milieu.



L'absence de digermacyclobutane ou de digermacyclohexane peut provenir de la difficulté de la transposition d'un groupe éthyle d'un atome de germanium sur l'autre. En effet, du point de vue théorique, il semble que la stabilité relative du digermène par rapport au gerylgermylène soit du même ordre de grandeur que celle des isologues siliciés correspondants [42].

D'autres caractérisations chimiques ont été effectuées.

Ainsi, avec le benzaldéhyde mélangé au produit de départ ou introduit dès la sortie du four, on observe à côté de butadiène, la formation de *trans* stilbène et de cyclopolygermoxanes résultant de la cycloaddition [2 + 2] de l'intermédiaire Et₂Ge=GeEt₂ sur la double liaison C=O.



Par scission, le digermaoxétane conduit à un germaéthylène puis au *trans* stilbène et à des polygermoxanes comme le montre le schéma ci-dessus.

En résumé, les disila- et digerma-cyclohexènes semblent meilleurs précurseurs de disilènes et digermènes que ceux proposés auparavant [2,20].

Ces disilènes comme les digermènes sont engendrés par une réaction de type rétro Diels-Alder.

Une fois formés, ces intermédiaires se comportent comme des oléfines riches en électrons.

Bien que les composés de départ I à VI donnent lieu à des fragmentations analogues sous impact électronique, ils présentent des différences de réactivité lors de la pyrolyse: α -élimination plus facile pour les dérivés germaniés que pour les siliciés et obtention, uniquement dans ce dernier cas, de dihydrogénodisilacyclobutanes.

Partie expérimentale

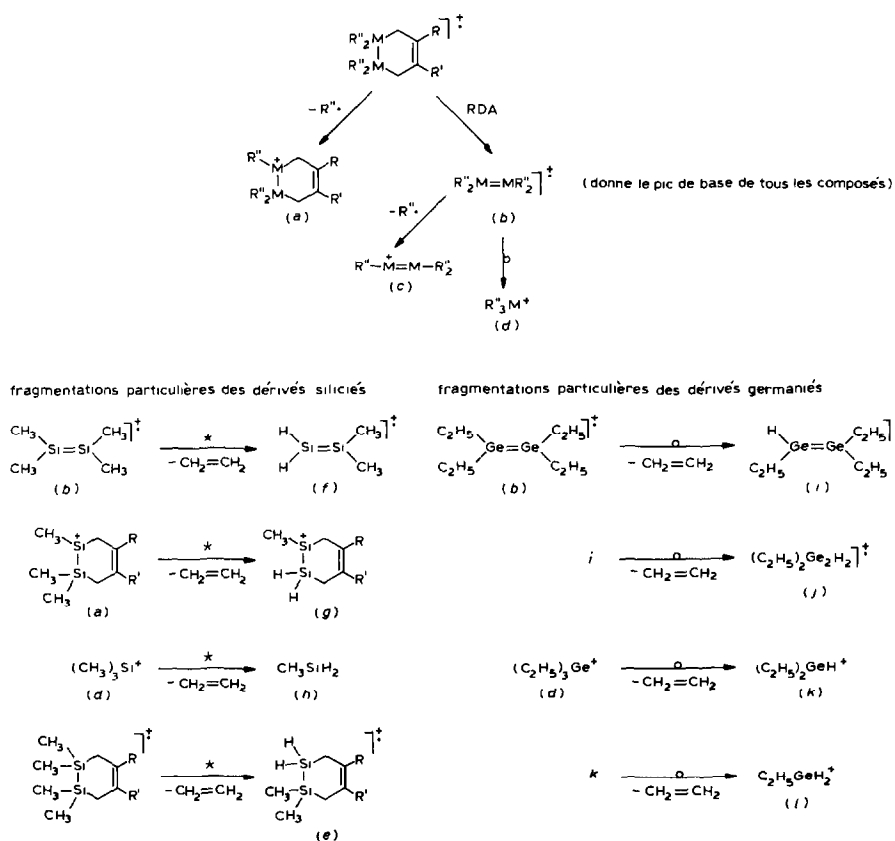
(I) Origine des composés

La synthèse de ces composés a été décrite antérieurement [43-46].

(II) Techniques physico-chimiques

Les dérivés ont été manipulés en caisson desséché sous atmosphère d'argon.

(A) *Chromatographie.* Les analyses et les séparations des produits par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur des appareils Hewlett Packard "5750", F & M "410R12", Intersmat "IGC 121" et "IGC 15" sur des colonnes Carbowax 20M, silicones SE 30 ou QF 1. Détection par catharomètre ou ionisation de flamme.



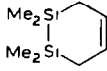
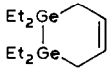
SCHEMA 2. Modes généraux de scission (* fragmentations confirmées par pics métastables).

Des analyses et des séparations par CCM ont aussi été effectuées en prenant comme éluants le cyclohexane et l'éther de pétrole.

(B) *Spectrographie de masse.* Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre couplé CPV, VG MICROMASS "type 16F" avec une source à ionisation électronique fonctionnant sauf indication contraire à 70 eV. Les mesures en haute résolution ainsi que la détection des ions métastables ont été effectuées sur un spectromètre VG MICROMASS "type 70-70" par la méthode du "peak matching" en utilisant le perfluorokérosène comme composé de référence.

Le Tableau 1 donne les spectres du composé I et du dérivé IV calculé pour l'isotope ^{74}Ge . Le Schéma 2 résume les principaux modes de fragmentation observés.

TABLEAU 1
SPECTRE DE MASSE DES COMPOSÉS I ET IV (l'isotope ^{74}Ge)

Ions	 (I)			 (IV)			Formules
	M	I	(%)	M	I	(%)	
M^+	170	29	9.06	318	14	2.98	$R''_4M_2C_4H_6$
a	155	34	10.63	289	12	2.55	$R''_3M_2C_4H_6$
b	116	100	31.25	264	100	21.28	$R''_2M=MR''_2$
c	101	21	6.56	235	32	6.81	R''_3M_2
d	73	57	17.81	161	61	12.98	R''_3M
e	142	*	—	—	—	—	$RR'(CH_3)_2Si_2C_4H_8$
f	88	*	—	—	—	—	$(CH_3)_2Si_2H_2$
g	127	6	1.88	—	—	—	$CH_3Si_2C_4H_8$
h	45	11	3.44	—	—	—	CH_3SiH_2
i	—	—	—	236	60	12.12	$(C_2H_5)_3Ge_2H$
j	—	—	—	208	30	6.38	$(C_2H_5)_2Ge_2H_2$
k	—	—	—	133	53	11.28	$(C_2H_5)_2Ge_2H$
l	—	—	—	105	29	6.17	$C_2H_5GeH_2$
m	—	—	—	207	32	6.81	$(C_2H_5)_3GeH$
n	—	—	—	177	47	10.00	$(C_2H_5)_2Ge_2H_2$
o	97	6	1.88	—	—	—	$CH_3SiC_4H_6$
p	95	8	2.5	—	—	—	$CH_3SiC_4H_4$
q	96	8	2.5	—	—	—	$CH_3SiC_4H_5$
r	59	23	7.19	—	—	—	$(CH_3)_2SiH$
s	43	17	5.31	—	—	—	CH_3Si

(C) *Résonance magnétique nucléaire.* Les spectres de RMN de routine du proton ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer "R24B" et "R12" et Bruker "WP 60 CW".

Les spectres RMN du ^{29}Si ont été réalisés à 17.87 MHz sur un appareil Bruker "WH 90" et ceux du ^{13}C à 15.08 MHz sur un spectromètre Bruker "WP 60".

(D) *Spectrographie infrarouge et Raman.* Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur des spectrographes Perkin-Elmer: "225", "580 B" puis "599 B" et "683" couplés à une station de données IR Perkin-Elmer. Les cellules utilisées étaient équipées de faces KBr, CsI ou TlBrI (KRS5) selon les régions analysées.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un appareil Coderg type Ph-1 équipé

d'une source laser à argon ionisé (raie excitatrice à 488 nm) de puissance variable de 40 à 100 mW et couplé à un ordinateur PDP 100 ou pour les spectres à basse température sur un spectrographe Coderg T 800 à triple monochromateur, source laser à argon ionisé de 600 mW (raie excitatrice 514.5 nm ou 488 nm) couplé à un ordinateur analyseur de spectres.

(E) *Spectrographie RPE*. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian "bande X" fonctionnant à 10000 MHz entre la température ambiante et 100 K.

(III) *Techniques expérimentales*

(A) *Pyrolyse des disila-1,2 cyclohexènes-4*

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon ou d'azote.

(1) *Pyrolyse entre 500 et 600°C*. (a) Pyrolyse de I. 400 mg (2.35 mM) de I, après vaporisation, passent dans un four en quartz à 550°C sous 10^{-2} Torr. Par CPV des dérivés obtenus, on recueille 20 mg de butadiène (Rdt. 15.7%), 92 mg de polymères siliciés et 255 mg de produit de départ.

(b) Pyrolyse de II. 300 mg (1.62 mM) de II, après réaction donne 36 mg d'isoprène (Rdt. 32.2%) ($\nu(\text{C}=\text{C})$: 1637, 1604 cm^{-1}) et 75 mg de polymères siliciés.

(c) Pyrolyse de III. 380 mg (1.9 mM) de III, après pyrolyse, donne 45 mg de diméthyl-2,3 butadiène (Rdt. 28.2%) ($\nu(\text{C}=\text{C})$: 1603, 1635 cm^{-1}) et 83 mg de polymères siliciés.

(d) Pyrolyse de I et action de HCl. Après pyrolyse de 360 mg (2.11 mM) de I, on fait réagir les produits réactionnels dès leur sortie du four sur HCl, température de l'ordre de 50°C. Après piégeage, on obtient 65 mg de tétraméthylchlorodisilane (Rdt. 21%) ($\nu(\text{SiH})$: 2094 cm^{-1} ; $\delta(\text{H}(\text{Si}))$: 3.75 ppm (m), M_{exp} : 152.018; M_{th} : 152.024) ainsi que 36 mg de butadiène et des polymères.

(e) Pyrolyse de I en présence de *trans,trans* diphenyl-1,4 butadiène-1,3. Un mélange de 412 mg (2.42 mM) de I et de 587 mg (2.85 mM) de diène a été pyrolysé. Après séparation et analyse on obtient 48 mg de P (Rdt. 15%). F 155°C, M_{exp} : 322.152; M_{th} : 322.157; IR $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1610 cm^{-1} ; RMN 0.0 (s), 0.1 (s), 3.0 (d, J 3 Hz), 6.0 (d, J 3 Hz), 7.3 (m), $\delta(^{29}\text{Si})$: -21.9 ppm, $\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}-\text{C}})$: 135.7 ppm. 203 mg de I restent après réaction et on recueille en même temps 26 mg de butadiène.

Avec des mélanges différents (397 mg (2.34 mM) de I, 525 mg (2.55 mM) de diène ou 424 mg (2.49 mM) de I, 803 mg (3.90 mM) de diène) le rendement de P varie peu (Rdt. 14–17%).

Après pyrolyse de 389 mg (2.29 mM) de I on fait réagir le diphenyl-1,4 butadiène-1,3 sur les produits réactionnels dès leur sortie du four, on obtient 29 mg de P (Rdt. 9%).

Des réactions analogues ont lieu avec les dérivés II et III.

(f) Pyrolyse de I et action du diméthyl-2,3 butadiène. Un mélange de 320 mg (1.88 mM) de I et de 211 mg (2.51 mM) de diène laissé à 50°C pendant 4 h ne donne aucune réaction.

Par contre après pyrolyse de 357 mg (2.10 mM) de I, le diène est mis à réagir sur les produits réactionnels dès la sortie du four et donne 36 mg (Rdt. 12%) de III, plus 18 mg (Rdt. 18%) de butadiène.

(g) Pyrolyse de III et action du benzaldéhyde. Après passage dans le four de 368 mg (1.86 mM) de III on fait réagir le benzaldéhyde, et on obtient après piégeage et séparation 2.3 mg (0.27 mM) de diméthyl-2,3 butadiène, et 57 mg (0.32 mM) de

trans stilbène et un mélange d'hexaméthylcyclotrisiloxane et d'octaméthylcyclotétrasiloxane (52 mg).

(2) *Pyrolyse au-dessus de 600°C*. Les réactions sont identiques pour les produits I, II et III; nous prendrons l'exemple de I.

(a) *Pyrolyse de I*. 510 mg (3.0 mM) de I donne après pyrolyse à 750°C sous 10^{-2} Torr, piégeage et séparation par CPV sur silicone SE 30, 40 mg (Rdt. 24.73) de butadiène, 56 mg (Rdt. 16%) de diméthyl-1,1 disila-1,3 cyclobutane (**B**), 31 mg (Rdt. 9%) de diméthyl-1,3 disila-1,3 cyclobutane (**C**), 84 mg (Rdt. 25%) de diméthyl-3,3 sila-3 cyclopentène (**K**), 17 mg de diméthyl-2,2 sila-2 cyclopentène (**J**), 1 mg de triméthylsilane (**D**), 120 mg de produit de départ (**I**) et des polymères siliciés ou non. (Masse exp. de **K**: 112.069, Masse calc.: 112.071).

Une autre pyrolyse de 337 mg (1.98 mM) de I conduite à 750°C sous 10^{-1} Torr donne 23 mg (Rdt. 10%) de **B**, 13 mg (Rdt. 5.5%) de **C**, 11 mg (Rdt. 4.9%) de **J** et 57 mg (Rdt. 25.4%) de **K**.

A 850°C sous 10^{-2} Torr 341 mg (2.0 mM) de I donnent après séparation 35 mg (Rdt. 15.1%) de **B**, 17 mg (Rdt. 7.3%) de **C**, 74 mg (Rdt. 33%) de **J** et 15 mg (Rdt. 6.7%) de **K**. 35 mg de I sont retrouvés en fin de réaction. Une pyrolyse effectuée dans les mêmes conditions conduit à des produits qui piégés directement à 100 K dans un tube RPE et analysé immédiatement donnent un signal qui disparaît dès que la température s'élève de 10 à 20 K. Ce signal n'est pas observé si la température de la pyrolyse est inférieure à 600°C.

(b) *Pyrolyse de I et action du triméthylsilane*. Un mélange de I 345 mg (2.03 mM) et de Me_3SiH 220 mg (2.97 mM) sont mis à réagir à 750°C sous 10^{-3} Torr. Après piégeage et séparation on obtient 70 mg (Rdt. 18%) de pentaméthylidisilane ($\nu(\text{SiH})$: 2094 cm^{-1}) en plus des produits vus précédemment.

La même réaction conduite à 550°C sous 10^{-3} Torr ne donne pas de pentaméthylidisilane.

(B) *Pyrolyse des digerma-1,2 cyclohexènes-4*

Les trois cyclodigermanes conduisant aux mêmes produits, nous prendrons donc l'exemple du tétraéthyl-1,1,2,2 digerma-1,2 cyclohexène-4.

(a) *Pyrolyse de IV*. 280 mg (0.89 mM) de IV donne après pyrolyse à 450°C sous 10^{-3} Torr, 9 mg (Rdt. 18.7%) de butadiène, 46 mg (Rdt. 28%) de diéthyl-3,3 germa-3 cyclopentène (**M**) ($\nu(\text{C}=\text{C})$: 1610 cm^{-1}) et 114 mg (Rdt. 6.7%) de diéthyl-2,2 germa-2 cyclopentène (**L**) ($\nu(\text{C}=\text{C})$: 1570 cm^{-1} M_{exp} : 186.040; M_{calc} : 186.046), 70 mg de produits de départ et des polymères germaniés.

Une autre réaction effectuée à 550°C sous 10^{-3} Torr donne pour 320 mg (1.02 mM) de IV, 17 mg (Rdt. 9%) de **L** et 66 mg (Rdt. 35%) de **M** accompagné de 11 mg (Rdt. 20%) de butadiène.

(b) *Pyrolyse de IV en présence de trans,trans diphényl-1,4 butadiène-1,3*. 2.75 mg (0.87 mM) de IV mélangé à 578 mg (1.35 mM) de diène donne après pyrolyse, piégeage et séparation 11 mg de butadiène et 65 mg (Rdt. 16%) de **R** (F 169°C, IR $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1611 cm^{-1} , M_{exp} : 470.095; M_{calc} : 470.108, RMN $\delta(^{13}\text{C}_{\text{C}=\text{C}})$: 135.8).

Une autre copyrolyse faite avec des proportions différentes, 9 mM de IV/21.6 mM de diène donne un rendement de 17% pour **R**.

(c) *Pyrolyse de IV et action du diméthyl-2,3 butadiène*. Après pyrolyse de 295 mg (0.94 mM) de IV on fait réagir le diène dès la sortie du four sur les produits réactionnels et on obtient 11 mg de butadiène et 39 mg (Rdt. 12%) de IV.

(d) Pyrolyse de IV et action du benzaldéhyde. 313 mg (0.99 mM) de IV sont pyrolysés à 450°C sous 10^{-3} Torr, les produits réactionnels sont mélangés à la sortie du four au benzaldéhyde. Après séparation on obtient 8 mg (Rdt. 15%) de diméthyl-2,3 butadiène, 25 mg (Rdt. 14%) de *trans* stilbène et un mélange de 74 mg d'hexaméthylcyclotrimeroxane et d'octaméthylcyclotetrameroxane identifiés par référence avec des produits obtenus par ailleurs.

Bibliographie

- 1 G.J.D. Peddle, D.N. Roark, A.M. Good et S.G. Mc Geachin, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2807.
- 2 D.N. Roark et G.J.D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5837.
- 3 T.J. Barton et J.A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2278.
- 4 C.L. Smith et J. Pounds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 910.
- 5 R.T. Conlin et P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 868.
- 6 K. Triplett et M.D. Curtis, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 23.
- 7 T.J. Barton et J.A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7231.
- 8 W.D. Wulff, W.F. Goure et T.J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6236.
- 9 H. Sakurai, T. Kobayashi et Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) C43.
- 10 Y. Nakadaira, T. Kobayashi, T. Otsuka et H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 486.
- 11 H. Sakurai, Y. Nakadaira et T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 487.
- 12 I.M.T. Davidson, N.A. Ostah, D. Seyferth et D.P. Duncan, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 297.
- 13 A. Marchand, P. Gerval, M. Joanny et P. Mazerolles, 6th. Internat. Symp. Organosilicon Chem., Aug. 23–29, 1981, Budapest, Hungria.
- 14 L.E. Gusel'Nikov, N.S. Nametkin et V.N. Vdovin, *Accounts Chem. Res.*, 8 (1975) 18.
- 15 H. Sakurai, H. Sakaba et Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6156.
- 16 M.J. Fink, D.J. De Young et R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1070.
- 17 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally et J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 18 J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 241.
- 19 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 351.
- 20 H. Sakurai, Y. Nakadaira et H. Tobita, *Chem. Lett. Chem. Soc. Japan*, (1982) 1855.
- 21 V.Y. Orlov, L.E. Gusel'Nikov, N.S. Nametkin et R.L. Ushakova, *Org. Mass Spectrom.*, 6 (1972) 309.
- 22 Y. Nakadaira, T. Kobayashi et H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 79.
- 23 D. Seyferth et S.C. Vick, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) C11.
- 24 N. Auner et J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 129.
- 25 A. Marchand, P. Gerval, M. Joanny et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 19.
- 26 A. Marchand, A. Millan, J. Dunoguès, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 23.
- 27 R.C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5780.
- 28 a R. West, M.J. Fink, J. Michl, 6th Intern. Symp. Organosilicon Chem., Aug 23–29, 1981, Budapest (Hungria) et Science (Washington DC), 214 (1981) 1343.
- 28 b M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West et J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 1010.
- 29 a R. Calas, A. Marchand, E. Frainnet et P. Gerval, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2478.
- 29 b F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, 107 (1976) 893.
- 30 a L.E. Gusel'Nikov et N.S. Nametkin, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 529.
- 30 b L.E. Gusel'Nikov, V.V. Volkova, V.G. Avakyan et N.S. Nametkin, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 137.
- 31 I.M.T. Davidson, C.E. Dean et F.T. Lawrence, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 52.
- 32 A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst et R.K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 191.
- 33 P. Gerval, Thèse Doct. Etat Bordeaux, 1973, AO 7971.
- 34 R.A. Poirier et J.D. Goddard, *Chem. Phys. Lett.*, 80 (1981) 37.
- 35 M. Hanamura, S. Nagase et K. Morokuma, *Tetrahedron. Lett.*, 22 (1981) 1813.
- 36 H.F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 283
- 37 M.R. Hoffmann, Y. Yoshioka et H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1084.

- 38 a P.P. Gaspar, M. Jones jr et R.A. Moss (Eds.), *Reactive intermediates*, Vol 1, Wiley-Interscience, New-York, 1978, chapter 7, p. 229.
- 38 b V.J. Tortorelli et M. Jones jr, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1425.
- 38 c M. Ishikawa, K.I. Nakagawa et M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 105.
- 39 W.P. Neumann et M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3273
- 40 E.C.L. Ma, D.P. Paquin et P.P. Gaspar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 381.
- 41 E.C.L. Ma, K. Kobayashi, M.W. Barzilai et P.P. Caspar, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C13.
- 42 G. Trinquier, J.-P. Malrieu et P. Rivière, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4529.
- 43 P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 227.
- 44 M. Kumada, K. Tamao, P. Takubo et M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 43.
- 45 P. Mazerolles, M. Joanny et G. Tourrou, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) C3.
- 46 L. Birkofer et W. Wenger, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3595.
- 47 Après avoir soumis notre article nous avons eu connaissance des deux articles suivants: S. Masamune, S. Murakami et H. Tobita, *Organometallics*, 2 (1983) 1464; et H. Sakurai, Y. Nakadaira et H. Sakaba, *ibid.*, 2 (1983) 1484.