

CHIMIE DES METALLOLES DU GROUPE IV. SYNTHÈSE DE METHYLSILOLES PAR THERMOLYSE D'ESTERS DE SILACYCLOPENTÈNE-4 OLS-3 ET COMPLEXES η^4 -FER TRICARBONYLES

JACQUES DUBAC *, ANDRE LAPORTERIE et HAFIDA ILOUGHMANE

Laboratoire des Organométalliques, U.A. 477 du C.N.R.S., Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 25 mars 1985)

Summary

Thermolysis of esters of silacyclopent-4-ene-3-ols $\text{Me}_2\overline{\text{SiCH=CR-CR'(X)CH}_2}$ ($\text{R,R}' = \text{H}$ or Me ; $\text{X} = \text{OC(O)NHPH}$, OC(S)SMe) leads to 1,1-dimethylsilole (1), 1,1,3-trimethylsilole (2) or 1,1,3,4-tetramethylsilole (3). The thermally unstable *S*-methylxanthates decompose involving both competitive $\beta\text{-C-H}$ and $\beta\text{-C-Si}$ eliminations. With *N*-phenylcarbamates a regioselective C-H elimination on an endocyclic carbon, leading to the expected siloles 1–3, is mainly observed.

A one pot synthesis of 3, the first methylsilole stable as a monomer, from the corresponding alcohol ($\text{X} = \text{OH}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$) and phenyl isocyanate is described. 1,1,3,4-Tetramethylgermole (4) is similarly obtained.

The relative stability of the methylsiloles, their ability to form Diels–Alder dimers and to isomerize into a transoid diene, is discussed. In this respect, the strong influence of *C*-methyl groups on the stabilization of the tetramethylsilole, as in the case of the 1,1,3,4-tetramethylphospholium ion, is made possible.

The principal characteristics of NMR and mass spectra of methylsiloles 1–3 and those of their stable tricarbonyliron complexes are studied.

Résumé

La thermolyse d'esters de silacyclopentène-4 ols-3 $\text{Me}_2\overline{\text{SiCH=CR-CR'(X)CH}_2}$ ($\text{R,R}' = \text{H}$ ou Me ; $\text{X} = \text{OC(O)NHPH}$, OC(S)SMe) conduit au diméthyl-1,1 silole (1), au triméthyl-1,1,3 silole (2) ou au tétraméthyl-1,1,3,4 silole (3) (TMSI). Les *S*-méthylxanthates, thermiquement instables, se décomposent en faisant intervenir à la fois l'élimination $\beta\text{-C-H}$ et l'élimination $\beta\text{-C-Si}$. Avec les *N*-phénylcarbamates on observe essentiellement une élimination $\beta\text{-C-H}$ régiosélective sur un carbone endocyclique, qui permet d'accéder aux siloles attendus (1–3).

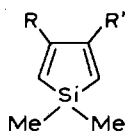
Une synthèse "one pot" du TMSI (3), premier méthylsilole stable à l'état monomère, est proposée à partir de l'alcool correspondant ($\text{X} = \text{OH}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$)

et de l'isocyanate de phényle. Le tétraméthyl-1,1,3,4 germole (4) est accessible de la même façon.

La stabilité relative de ces méthylsiloles, leur aptitude à la dimérisation et à l'isomérisation en diène transoïde, est discutée. A cet égard, la forte influence des groupes C-méthyles sur la stabilisation du TMSI, comme dans l'ion tétraméthyl-1,1,3,4, phospholium isoélectronique, est mise en évidence.

Les principales caractéristiques des spectres de RMN et de masse des méthylsiloles 1-3 et celles de leurs complexes-fer tricarbonyles stables sont étudiées.

Le diméthyl-1,1 silole (1), premier dérivé C-non substitué du silole (sila-1 cyclopentadiène-2,4) caractérisé à l'état monomère, a été préparé par déshydratation catalytique en phase vapeur du diméthyl-1,1 silacyclopentène-4 ol-3 (5) [1], et par thermolyse de son ester benzoïque [2]. Par suite de l'isomérisation partielle en diènes transoïdes des siloles C-méthylés 2 et 3 provoquée par l'alumine ou la thorine à



- (1 : R = R' = H ;
 2 : R = H ; R' = Me ;
 3 : R = R' = Me)

haute température [3-5], la déshydratation catalytique n'apparaît pas comme une méthode générale de synthèse de ce type de composés.

Afin de provoquer des réactions d'élimination à des températures plus basses et, si possible, en phase homogène liquide, nous avons envisagé de substituer le groupement hydroxyle dans les silacyclopenténols par un groupement thermolabile *. Les β -halogénoalkyltriméthylsilanes donnant par thermolyse l'élimination préférentielle du groupe SiMe_3 (effet β) [6,7], il semblait, d'après les travaux de Carey et Toler [8] sur les esters des β -hydroxyalkyltriméthylsilanes, que les *S*-méthylxanthates (élimination de Chugaev) ou les *N*-phénylcarbammates puissent convenir.

Résultats (Schémas 1-3)

L'alcool 5 a été traité successivement, au sein de l'éther, par l'hydru de sodium, le sulfure de carbone et l'iodure de méthyle [10]. Le *S*-méthylxanthate 10, thermiquement instable, se décompose (Schéma 1a) en diméthyl-1,1 silole (1) qui se dimérise (16), et en siloxane diénique 18 ($16/18 = 3/2$). Le xanthate 11, issue de l'alcool 8, se décompose in situ de la même manière que 10, en conduisant d'une part au tétraméthyl-1,1,3,4 silole (3), en présence de son isomère transoïde 23 ($3/2$), d'autre part au siloxane diénique 20 (70/30) (Schéma 3a).

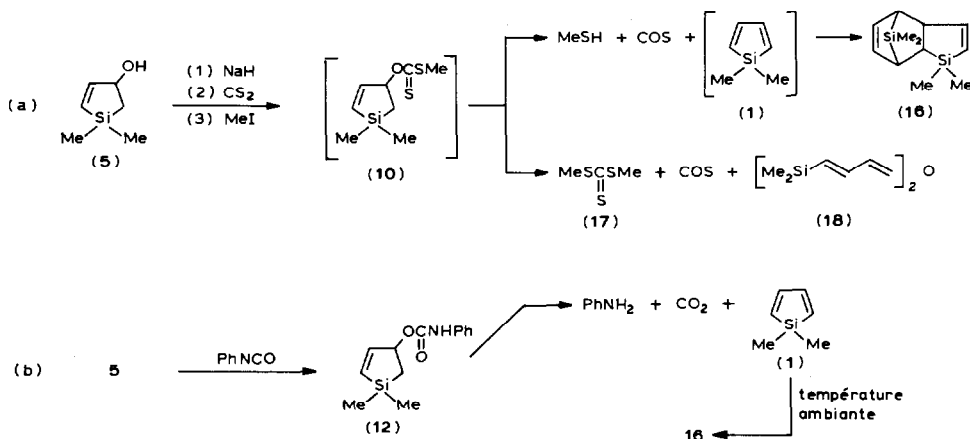
Le *N*-phénylcarbamate 12, obtenu par addition de l'alcool 5 à l'isocyanate de phényle, est stable au reflux des solvants usuels. Sa thermolyse à 310°C fournit le silole 1 (Schéma 1b), recueilli dans un piège à carboglace et identifié immédiatement

* Travaux préliminaires, réf. 9.

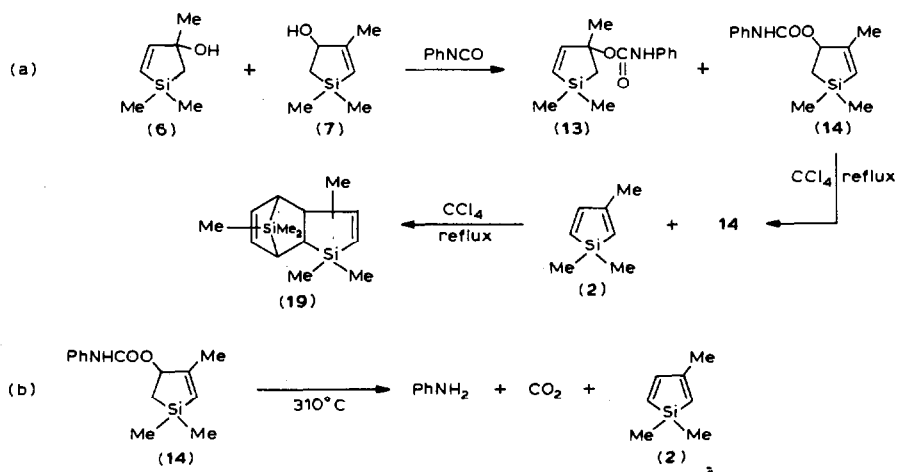


après réaction par RMN [1]. Il se forme aussi de l'aniline, mais pas de butadiène comme lors de la déshydratation catalytique de l'alcool **5** (réaction de démétallation [1]). Ce silole peut être piégé par l'anhydride maléique [1] ou par le fer carbonylé (voir plus loin). Laisse à température ambiante, il se dimérise [1].

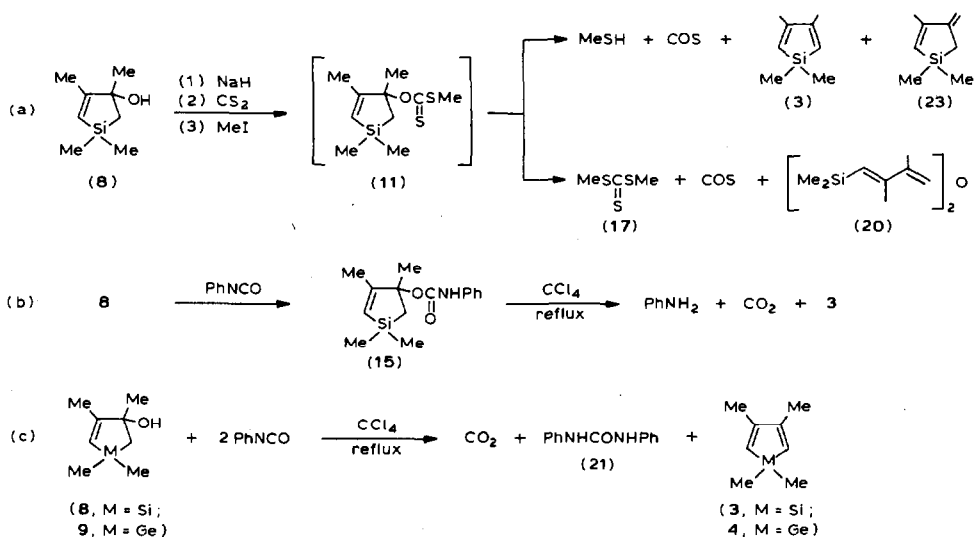
Le mélange des deux carbamates **13** et **14** correspondant aux alcools **6** et **7** (58/42) [4] est porté au reflux du tétrachlorure de carbone pendant 10 h. On isole le dimère **19** du silole **2**, provenant du carbonate tertiaire **13** (Schéma 2a). Le carbonate secondaire **14**, non décomposé dans ces conditions, est isolé pur et



SCHEMA 1. Synthèse du diméthyl-1,1 silole (**1**) (1a: Rdt. 92%, **16/18** = 3/2; 1b: Rdt. 80%).



SCHEMA 2. Synthèse du triméthyl-1,1,3 silole (**2**) (2b: Rdt 72%).



SCHEMA 3. Synthèse des tétraméthyl-1,1,3,4 silole (3) et germole (4) (3a: Rdt. 90%, 3+23/20 = 70/30; 3b: Rdt. 80%; 3c: Rdt. 83% (3), 86% (4)).

thermolysé à 310°C (Schéma 2b). Le triméthyl-1,1,3 silole (2), recueilli dans un piège à carboglace, est identifié par RMN. La présence de son isomère transoïde 22, qui était majoritairement formé lors de la déshydratation catalytique des alcools 6 et 7 [4,5], n'est pas décelée.

Le tétraméthyl-1,1,3,4 silole (TMSI, 3) est préparé à partir du tétraméthyl-1,1,3,4 silacyclopentène-4 ol-3 (8) et de l'isocyanate de phényle. Le carbamate tertiaire 15 se décompose lentement au reflux de CCl₄ ou de C₆H₆ pour donner le TMSI (Schéma 3b). Ce silole, stable à l'état monomère, est isolé par distillation sous vide. Le carbamate 15, intermédiaire dans la synthèse du TMSI, peut ne pas être isolé, et l'aniline, formée lors de sa décomposition, est piégée par un excès d'isocyanate de phényle sous forme de diphénylurée (21) (Schéma 3c). La transformation de l'alcool 8 en TMSI est ainsi réalisée en une seule étape (Rdt. 83%). Cette technique "one pot" donne le même résultat pour la préparation du tétraméthyl-1,1,3,4 germole (4) à partir de l'alcool 9.

Stabilité des siloles

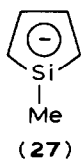
L'instabilité des siloles C-non substitués est à l'origine d'un certain nombre de travaux non reproductibles *. La formation du silole lui-même a été envisagée lors de l'isomérisation du silacyclopentène-3 ylidène-1 [12], mais son identification chimique, par suite de l'instabilité à l'état monomère du dérivé diméthylé 1 [1,2] et du dérivé monométhylé, le méthyl-1 silole [13], semble remise en cause [14].

Des trois siloles préparés dans ce travail, seul le TMSI (3) est stable à l'état monomère. Il en est de même de son isologue germanié, le tétraméthyl-1,1,3,4 germole [15] alors que le diméthyl-1,1 germole [16] et le triméthyl-1,1,3 germole [15] sont instables.

* Se reporter aux travaux cités dans les réf. 1-3.

Il est bien établi que les cyclodiènes non aromatiques C-méthylés, tels que les polyméthylcyclopentadiènes [17], se dimérisent moins facilement que les diènes non substitués. On explique cette inhibition de la réaction de cycloaddition [4 + 2] par un accroissement de la différence des niveaux d'énergie des orbitales frontières, en particulier par une élévation du niveau de l'orbitale la plus basse vacante (LUMO), la molécule polyméthylée devenant un mauvais diénophile [18] *. On peut donc penser que la stabilité des siloles est essentiellement sous contrôle électronique, la double C-méthylation sur les positions 3 et 4 ayant conduit, comme dans le cas de l'ion phospholium isoélectronique **26** ** [20], à une stabilisation de la molécule **3** sous forme monomère.

Cette discussion nous amène à conclure que si le méthyl-1 silole [13] est instable à l'état monomère, l'ion méthyl-1 silacyclopentadiényle (**27**), isoélectronique du méthyl-1 phosphole [21], pourrait être, comme celui-ci, stable à l'état monomère. Cette entité siliciée n'a pas encore été décrite ***.



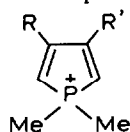
Si le TMSI (**3**) ne donne pas de réaction de dimérisation, il évolue lentement à température ambiante en son isomère transoïde **23**, produit thermodynamique de la réaction de déshydratation de l'alcool **8** [4,5]; aussi le TMSI doit-il être conservé au congélateur. Nous avons montré récemment que les organolithiens peuvent provoquer l'isomérisation des diméthyl-3,4 siloles en diènes transoïdes [24]. La présence du troisième isomère du TMSI, le diméthyl-1,1 diméthylène-3,4 silacyclopentane récemment décrit [25], n'a jamais été mise en évidence au cours de sa préparation.

Réaction des méthylsiloles avec le fer nonacarbonyle

Les complexes- π fer tricarbonyles des méthylsiloles **1-3** sont obtenus aisément par action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ au sein du benzène à 60°C.

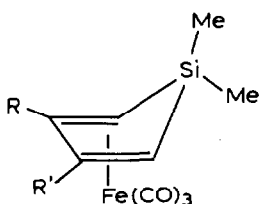
* Pour une interprétation de l'activité diénique dans le cas de cyclodiènes, voir également la réf. 19.

** Si les phospholes P^{III} , cyclodiènes ayant un certain caractère aromatique, sont stables à l'état monomère, les ions phospholiums **24-26**, isoélectroniques des méthylsiloles **1-3**, ont une stabilité relative tout à fait comparable [20]: l'ion **26** est stable à l'état monomère contrairement aux ions **24** et **25** qui se dimérisent.



- (**24** : R = R' = H ;
25 : R = H ; R' = Me ;
26 : R = R' = Me)

*** Pour une étude théorique sur l'aromaticité de l'anion silacyclopentadiényle voir la réf. 22. Une forme benzosilacyclopentadiényle est connue [23].



- (28 : R = R' = H ;
 29 : R = H ; R' = Me ;
 30 : R = R' = Me)

Le complexe **28** a récemment été préparé dans le THF [26]. Ceux du n-butyl-1 triméthyl-1,3,4 silole et du di-n-butyl-1,1 diméthyl-3,4 silole nécessitent un chauffage prolongé dans le benzène [24]. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ réagit avec les diphenyl-2,5 siloles, mais non avec les tétraphényl-2,3,4,5 siloles [27].

L'oxyde de triméthylamine déplace le silole **3** du complexe **30** [9b].

Analyse spectrométrique des méthylsiloles et de leurs complexes fer tricarbonyles (RMN (voir Tableau 1)).

Siloles

Les positions des signaux des protons éthyléniques $\text{H}\alpha$ et $\text{H}\beta$ dans les siloles sont inversées par rapport aux hétérocyclopentadiènes contenant un atome électronégatif (furanne, pyrrole) [28–31]. Les protons $\text{H}\alpha$ et $\text{H}\beta$ résonnent à champ plus fort que dans la cas du thiophène [28,29,30b] ou du méthyl-1 phosphole [21], ce qui serait la traduction d'un courant de cycle moins important dans les siloles, hétérocyclopentadiènes avec un atome non porteur d'un doublet libre.

Le déplacement chimique des signaux SiMe dans les méthylsiloles et dans les méthylsilacyclopentènes-3 [32] est pratiquement identique, alors que dans la série du soufre (méthyl-2 thiophène et dihydro-4,5 méthyl-2 thiophène [30b]) et du phosphore (méthyl-1 phosphole et méthyl-1 phospholène [21]) la différence est de 0.55 et 0.92 ppm respectivement. Ceci est aussi en accord avec un courant de cycle beaucoup plus faible dans le cas des siloles.

La substitution en position β par un groupement méthyle (2,3) provoque un blindage notable du proton éthylénique $\text{H}\alpha$ ($\Delta\delta \approx 0.33$ ppm). Un effet similaire a été trouvé dans les méthylphospholes [20,33,34].

La valeur de la constante de couplage vicinal $J^{2,3}$ ou $J^{4,5}$ entre les protons $\text{H}\alpha$ et $\text{H}\beta$ (de l'ordre de 10 Hz) dans **1** et **2** est plus élevée que dans le méthyl-1 phosphole (7.2 Hz) [21] et le thiophène (4.7 Hz) [31]; elle est faible dans le furanne (1.4 Hz) et le pyrrole (2.6 Hz) [31].

Les déplacements chimiques des carbones (^{13}C) $\text{C}\alpha$ et $\text{C}\beta$ dans **1** [2] sont inversés par rapport au furanne ou au pyrrole [35], alors qu'ils sont très voisins dans le cas du thiophène [35] ou du méthyl-1 phosphole [36]. Comme dans tous les hétérocyclopentadiènes [37,38], les effets des substituants C-méthyles dans **3** se traduisent par un déplacement vers les champs faibles des carbones liés ($\text{C}\beta$, $\Delta\delta = 11.40$ ppm) et un déplacement inverse pour les carbones adjacents ($\text{C}\alpha$, $\Delta\delta = -4.85$ ppm).

La position de $\delta(^{29}\text{Si})$ dans **3** (-0.46 ppm) comparée à la valeur connue dans $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (-13.67) [26], correspond à un glissement chimique qui va dans le même sens que ceux observés entre Me_2SiEt_2 (5.00) et le diméthyl-1,1 silacyclopentane (16.8) [39], et entre $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (0.40) [39] et le diméthyl-1,1 silacyclopentène-3 (16.5) [40]. Ce phénomène pourrait être lié aux variations d'angles C–Si–C quand on passe de composés acycliques aux silacycles [40]. L'angle correspondant dans les siloles serait voisin de 92° [41].

Complexes

La complexation entraîne un grand nombre de modifications des spectres de RMN (^1H) par rapport aux siloles libres, signifiant des perturbations géométriques et électroniques très importantes.

Dans le cas des siloles C-phénylés complexés, le cycle a une forme enveloppe (angle dièdre voisin de 30°), alors que le silole libre est pratiquement plan [27]. La position des signaux des groupements méthyles liés au silicium a été reliée à la configuration *exo* ou *endo* de chacun d'eux, le signal à champ fort étant attribué au méthyle *exo* [27].

L'analyse des spectres de RMN (^1H) des complexes **28–30** (Tableau 1) nous amène à formuler les remarques suivantes:

- (i) présence de 2 signaux SiMe *exo/endo* nettement distincts ($\Delta\delta \approx 0.7$ ppm);
- (ii) blindage très important (≥ 4 ppm) des protons éthyléniques en α du silicium par rapport aux mêmes protons dans les siloles libres, phénomène caractéristique des complexes- π diéniques des métaux de transition, en particulier dans la série du thiophène [42] et du phosphole [20]; les protons en β subissent un blindage moins accentué (≈ 1 ppm);
- (iii) la constante vicinale $^3J(\text{HH})$ ($J^{2,3}$ ou $J^{4,5}$) diminue considérablement (presque de moitié) des métalloles libres aux complexes, ce qui entraîne la dégénérescence du système éthylénique $AA'XX'$ dans **28**. Cette constante a pu être déterminée dans le complexe **29** par double résonance (système ABX): $J^{4,5}(\text{HH}) = 6.0$ Hz. Elle diminue aussi des thiophènes libres aux thiophènes complexés [42], mais varie peu dans le cas des phospholes [20]. L'étude cristallographique d'autres complexes- π des siloles **1–3** est en cours [43].

Spectres de masse

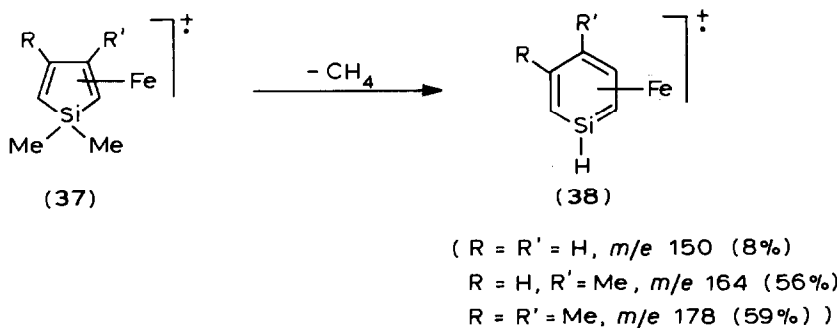
Le spectre du TMSI (**3**) (partie expérimentale) est différent de ceux des autres hétérocyclopentadiènes et de leurs dérivés C-méthylés [44] qui présentent des pics

TABLEAU 1

RMN (^1H) DES MÉTHYLSILOLES ET DE LEURS COMPLEXES FER TRICARBONYLES ^a

Composé (Solvant)	$\delta(\text{SiMe})$	$\delta(\text{CMe})$	$\delta(\text{C}(2)\text{H})$	$\delta(\text{C}(3)\text{H})$	$\delta(\text{C}(4)\text{H})$	$\delta(\text{C}(5)\text{H})$
1 (CCl_4)	0.17 (s)		5.80 (m)	6.68 (m)	6.68 (m)	5.80 (m)
			$J^{2,4} = J^{3,5} = 1.65$; $J^{2,5} = 2.29$; $J^{2,3} = J^{4,5} = 9.75$ ^b			
28 (C_6D_6)	-0.28 (s); 0.46 (s)		1.43 (m)	5.08 (m)	5.08 (m)	1.43 (m)
2 (CCl_4)	0.16 (s)	1.98 (d)	5.47 (m)		6.68 (2d)	6.01 (2d)
		$J = 1.50$	$J^{2,4} = 1.50$; $J^{2,5} = 1.00$; $J^{4,5} = 10.00$ ^d			
29 (C_6D_6)	-0.13 (s); 0.59 (s)	1.97 (s)	1.66 (m)		5.27 (2d)	1.51 (m)
			$J^{2,4} = 1.59$; $J^{2,5} = 1.91$; $J^{4,5} = 6.04$ ^d			
3 (CCl_4)	0.10 (s)	1.96 (s)	5.46 (s)			5.46 (s)
30 (C_6D_6)	-0.23 (s); 0.45 (s)	1.90 (s)	1.48 (s)			1.48 (s)

^a ν_0 250 MHz (**1**, **2**, **28–30**), 60 MHz (**3**): $J(\text{HH})$ en Hz. ^b Système éthylénique $AA'XX'$ en partie dégénéré; ces valeurs de $J(\text{HH})$ correspondent au spectre théorique la plus voisin obtenu à l'aide d'un programme itératif LAOCN 3. ^c Système $AA'XX'$ dégénéré; pour des spectres de composés isologues du carbone et du germanium voir les références 15 et 51. ^d Système éthylénique ABX analysé par découplage sélectif.



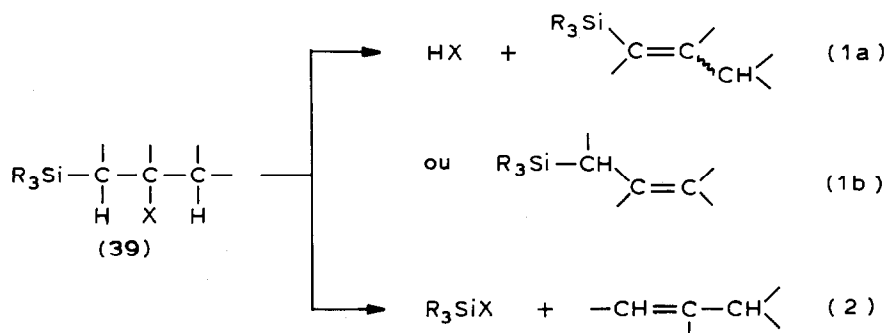
Il faut également noter que les méthylgermoles-fer tricarbonyles donnent des fragments isologues encore plus intenses [3] *, et que les arsoles conduisent à des réarrangements thermiques de ce type [47].

Si le fragment L^+ est peu intense, les pics $(\text{L} - \text{CH}_3)^+$, équivalents du fragment 35, sont assez abondants (20 à 25%).

Les spectres photo-électroniques des métalloles du Groupe IV (C, Si, Ge) et de leurs complexes fer tricarbonyles ont été décrits récemment par Pfister, Guimon et nous-mêmes [15].

Sélectivité des réactions de thermolyse d'esters β -siliciés

Les composés 39 (X = OH, halogène, fonction ester) peuvent subir deux types de réaction d'élimination du groupe X, soit avec un hydrogène en β (élimination $\beta\text{-C-H}$, réaction 1), soit avec le groupement SiR_3 (élimination $\beta\text{-C-Si}$, réaction 2) [6-8,49,50] (Schéma 4). Quand plusieurs sites d'élimination $\beta\text{-C-H}$ sont possibles, la réaction 1 n'est généralement pas régiospécifique, et il se forme un vinylsilane (réaction 1a) et un allylsilane (réaction 1b) (Tableau 3). La régiosélectivité de ces réactions dépend essentiellement de la nature du groupement partant X, de la structure du substrat et de la température [8,50]. Il semblerait que 2 types de mécanismes soient impliqués, $E1$ et Ei , dans lesquels l'acidité de l'hydrogène



SCHEMA 4. Elimination $\beta\text{-C-H}$ (1a,1b) et élimination $\beta\text{-C-Si}$ (2).

* Une étude plus complète de la fragmentation en spectrométrie de masse des complexes- π des métalloles du groupe IV est en cours. D'autres espèces aromatiques (méta llabenzènes) [48] issues de 38 ont été caractérisées.

TABLEAU 3

THERMOLYSE D'ESTERS β -SILICIÉS $RR'C(X)CH_2SiMe_3$ [8] ET 10-15

RR'C ou ester	X	<i>t</i> (°C) ^a	Types de réactions observées ^b (%)		
			1a	1b	2
Ad ^c	OC(O)NHPH	160	94	^d	
	OC(S)SMe	25	70		28
c-C ₆ H ₁₁	OC(O)NHPH	125	12	81	
	OC(S)SMe	^e	8	55	
Me ₃ CCH	OC(O)NHPH	200	28		
Me(CH ₂) ₅ CH	OC(S)SMe	^f	50	22 ^g	
10	OC(S)SMe	^e	60	^d	40 ^g
11	OC(S)SMe	^e	52	18	30 ^g
12	OC(O)NHPH	310	80		
14	OC(O)NHPH	310	80		
15	OC(O)NHPH	~ 70	95	5 ^h	

^a Température de thermolyse. ^b Schéma 4. ^c Adamantyle. ^d Élimination 1b impossible. ^e Produit instable non isolé. ^f Indéterminée. ^g Pourcentages variables. ^h Voir partie expérimentale.

β -C-H, exaltée par la présence d'un groupement SiR_3 , et la basicité du groupement partant X joueraient un rôle important [50].

Alors que la déshydratation catalytique des alcools 6-8 est sous contrôle thermodynamique et conduit aux diènes (22,23) les plus stables [4,5], la thermolyse des esters correspondants (14,15) rapportée ici est sous contrôle cinétique, en particulier celle du carbamate 15 qui conduit de manière presque univoque (95%) au TMSI (réaction 1a), et non à son isomère 23 (réaction 1b). Des résultats rassemblés dans le Tableau 3, il ressort que:

- (i) les *N*-phénylcarbamates ne donnent pas de réaction d'élimination β -C-Si (réaction 2);
- (ii) les *S*-méthylxanthates ont une plus faible stabilité thermique que les carbamates correspondants, et donnent une décomposition qui fait intervenir partiellement le mode d'élimination β -C-Si;
- (iii) la régiosélectivité de l'élimination β -C-H (réactions 1a et 1b) dépend essentiellement de la structure du substrat: si la réaction 1a est prédominante dans tous les esters silacyclopenténiques étudiés, voire univoque, la réaction 1b peut aussi être majoritaire (Tableau 3, RR'C = c-C₆H₁₁) [8]. Il faut noter que, dans un cas comme dans l'autre, l'élimination majoritaire a lieu de manière endocyclique quelle que soit la position relative du silicium.

Par conséquent, il semble que la régiosélectivité des réactions de thermolyse des esters 14 et 15 soit la résultante de 2 effets favorables, l'élimination endocyclique et l'acidité accrue de l'hydrogène en α de l'atome de silicium qui augmente la vitesse de la réaction 1a par rapport à celle de la réaction 1b.

Conclusion

La thermolyse d'esters de silacyclopenténols (*S*-méthylxanthates, *N*-phénylcarbamates) peut conduire à deux réactions d'élimination compétitives, le groupement fonctionnel pouvant s'éliminer par rupture d'une liaison β -C-H ou par rupture

d'une liaison β -C-Si. Les *S*-méthylxanthates donnent un pourcentage important d'élimination β -C-Si, alors que les *N*-phénylcarbamates donnent exclusivement l'élimination β -C-H. Dans le cas où plusieurs éliminations β -C-H sont possibles, la voie vinylsilane endocyclique est privilégiée par rapport à la voie allylsilane exocyclique, en particulier avec les carbamates.

Le diméthyl-1,1 silole et le triméthyl-1,1,3 silole, instables à l'état monomère, sont obtenus par thermolyse à 310°C des *N*-phénylcarbamates secondaires correspondants. La thermolyse en phase homogène liquide (~ 70°C) d'un carbamate tertiaire, le tétraméthyl-1,1,3,4 *N*-phénylcarbamoyl-3 silacyclopentène-4, donne de manière régiosélective le tétraméthyl-1,1,3,4 silole (TMSI), stable à l'état monomère. Une synthèse "one pot" du TMSI et de son isologue le tétraméthyl-1,1,3,4 germole, à partir du tétraméthyl-1,1,3,4 sila-(ou germa-)cyclopentène-4 ol-3 et de l'isocyanate de phényle, est proposée.

L'étude comparée de la stabilité des méthylsiloles, des méthylphospholes et des ions méthylphospholiums laisse entrevoir la stabilité des espèces anioniques dérivées des méthylsiloles.

Les méthylsiloles donnent avec le fer nonacarbonyle des complexes- π stables dont la fragmentation en spectrométrie de masse pourrait faire intervenir des entités du type silabenzène complexées par le fer.

Partie expérimentale

Les métallacyclopenténols **5-9** sont préparés selon des méthodes antérieurement décrites [3-5, 11].

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été effectuées sur l'appareil Girdel 3000; gaz vecteur He, détection thermique; colonne A: 20% SE30/Chromosorb W, 10' \times 1/4".

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur les spectromètres Varian EM 360 A, Cameca 250 et Bruker WM 250 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si). Les valeurs des déplacements chimiques (δ (ppm)) sont données par rapport au TMS, s: singulet, se: singulet élargi, d: doublet, m: massif complexe.

Les spectres de masse ont été obtenus par impact électronique (70 eV) sur appareil Varian MAT 311 A pour les complexes **28-30**, et sur appareil Nermag R 1010 (couplage CPV/SDM) pour les autres produits.

Xanthate de S-méthyle du diméthyl-1,1 silacyclopentène-4 ol-3 (10) et décomposition

A une suspension de 1.6 g (0.066 mol) d'hydrure de sodium dans l'éther (60 ml) on ajoute 4 g (0.033 mol) d'alcool **5**, et après un reflux d'une heure, 3.88 g (0.051 mol) de sulfure de carbone. La solution est maintenue au reflux pendant 3 h. On introduit alors 7.68 g (0.054 mol) d'iodure de méthyle puis, après 3 h de reflux, on traite par l'eau, extrait, sépare et sèche la phase étherée (sulfate de sodium). Le solvant est éliminé sous pression réduite, et le résidu analysé par RMN. Le xanthate **10** est déjà en grande partie décomposé: on identifie le dimère **16** du silole **1**, que nous avons préalablement décrit [1]. Ce mélange brut est dilué dans 20 ml de tétrachlorure de carbone et porté au reflux de celui-ci pendant 1 h. Le solvant est chassé sous vide, le résidu distillé (Eb. 40-60°C/0.2 mmHg) et analysé par CPV (Colonne A). Trois produits sont séparés et identifiés:

16: RMN (^1H , CCl_4 , δ): SiCH₃ 0.05, 0.06, 0.08, 0.21; H éthyl, 5.73, 5.81, 6.12, 6.33; autres protons 1.55, 1.84, 1.97 [1]. Spectre de masse: M^+ 220(21), 161(100%) [1].

17: RMN (^1H , CCl_4 , δ): C- CH_3 2.72 (singulet). Spectre de masse: M^+ 138(92), ($M - \text{CH}_3\text{S}$) $^+$ 91(100%).

18: RMN (^1H , CCl_4 , δ): Si CH_3 0.20 (s, 12 H); H éthyl. 4.9–5.9 (6 H, SiCH=, CH_2 =), 6.2–7.0 (4 H, =CH-CH=) [1].

Le rendement global de la réaction est de 92% ($16/18 = 3/2$)

Xanthate de S-méthyle du tétraméthyl-1,1,3,4 silacyclopentène-4 ol-3 (11) et décomposition

Même technique à partir de 2.92 g (0.018 mol) d'alcool **8**. On recueille: 1.56 g (rdt. 63%) de mélange de diènes **3** + **23** (3/2), Eb. 56–60°C/30 mmHg. RMN: voir **3** ci-après et la référence [4].

1.05 g (rdt. 27%) de mélange **17** + **20** séparés par CPV: **17** (voir ci-dessus); **20**, Eb. 58°C/0.1 mmHg; RMN (^1H , CCl_4 , δ): Si CH_3 0.07 (s, 12 H), C- CH_3 1.80, 1.87 (dd, 12 H); H éthyl. 4.77 (4H, CH_2 =) 5.17 (2H, =CH). Spectre de masse: M^+ 294(0.2), 133(100%).

Diméthyl-1,1 phénylcarbamoyle-3 silacyclopentène-4 (12)

On porte au reflux de l'heptane pendant 16 h, sous atmosphère d'azote, 4.0 g (0.03 mol) d'alcool **5** et 3.71 g (0.03 mol) d'isocyanate de phényle fraîchement distillé. Le solvant est évaporé sous vide. Le carbamate **12** (7.5 g, rdt. 98%) cristallise. Il peut être distillé sans décomposition (Eb. 140°C/0.01 mmHg; F. 54°C). Trouvé: C, 63.2; H, 6.9. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NSi}$ calc.: C, 63.16; H, 6.88%. RMN (^1H , CCl_4 , δ): Si CH_3 0.15 (s, 3H), 0.22 (s, 3H), C(2)H 1.07 (m, 2H) centre de la partie AB d'un système ABX, J_{AB} 15 Hz, J_{AX} 6 Hz, J_{BX} 8 Hz; C(3)H 5.7 (m, 1 H); C(4)H et C(5)H 6.36 (m, 2H) centre de la partie A'B' d'un système A'B'X, $J_{A'B'}$ 10 Hz, $J_{A'X} = J_{B'X}$ 2 Hz; C_6H_5 7.2 (m, 5 H). IR (film liquide en surfusion, bandes de forte intensité, ν , cm^{-1}): 3340, 1720, 1605, 1540, 1510, 1450, 1320, 1230, 1150, 1055, 1030.

Triméthyl-1,1,3 phénylcarbamoyle-3 silacyclopentène-4 (13) et triméthyl-1,1,4 phénylcarbamoyle-3 silacyclopentène-4 (14)

5.30 g (0.037 mol) d'alcools **6** et **7** (58/42), 4.40 g (0.037 mol) d'isocyanate de phényle et 2 gouttes d'octanoate stanneux * sont dilués dans 30 ml d'éther sec. Après 10 h de reflux, le solvant est chassé sous pression réduite. On recueille 7.71 g de carbamates **13** (56%) et **14** (44%) dont le dosage est effectué par RMN. Rdt. 80%. Ces deux carbamates bruts sont introduits dans 30 ml de tétrachlorure de carbone et chauffés à reflux pendant 20 h. La distillation permet de séparer deux produits: le dimère **19** du silole **2** (voir ci-après); le carbamate **14** pur, Eb. 155°C/0.1 mmHg, qui cristallise au refroidissement. Poids obtenu: 3.04 g, Rdt. par rapport à l'alcool **7**: 75%. Trouvé: C, 64.5; H, 7.2. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NSi}$ calc.: C, 64.37; H, 7.28%. RMN (^1H , CCl_4 , δ): Si CH_3 0.08 (s, 3H), 0.15 (s, 3 H); C(2)H 1.1 (m, 2 H) centre de la partie AB d'un système ABX, J_{AB} 15 Hz, J_{AX} 6 Hz, J_{BX} 8 Hz; C(4)- CH_3 1.83 (s, 3 H); C(3)H et C(5)H 5.62 (m, 2 H); C_6H_5 7–7.5 (m, 5H).

Les signaux de RMN du carbamate **13**, non masqués par ceux du carbamate **14**, sont attribués ainsi: **13**. Si CH_3 0.10 (s, 3 H), 0.19 (s, 3 H); C(3)- CH_3 1.52 (s, 3 H); C(5)H et C(4)H système AB centré à 6.35, J_{AB} 10 Hz.

* Sur l'addition catalytique des alcools aux isocyanates voir la réf. 52.

Tétraméthyl-1,1,3,4 phénylcarbamoyl-3 silacyclopentène-4 (15)

On porte au reflux de l'éther pendant 3 h 5.84 g (0.037 mol) d'alcool **8**, 4.40 g (0.037 mol) d'isocyanate de phényle et 2 gouttes d'octanoate stanneux.

L'éther est chassé sous pression réduite, et le résidu cristallisé lavé avec un peu de pentane. On recueille 7.65 g de carbamate **15**. Rdt. 93%. F. 155–157°C (déc.). Trouvé: C, 65.5; H, 7.6. C₁₅H₂₁O₂NSi calc.: C, 65.45; H, 7.64%. RMN (¹H, CCl₄, δ): SiCH₃ 0.14 (s, 3 H), 0.21 (s, 3 H); C(2)H 1.5 (masqué par C(3)–CH₃ et C(4)–CH₃); C(3)–CH₃ 1.45 (s, 3 H); C(4)–CH₃ 1.90 (d, *J* ~ 1 Hz, 3H); C(5)H 5.63 (m, 1H); NH 6.25 (1H); C₆H₅ 7.35 (m, 5H).

Si l'action de PhNCO est effectuée sur l'alcool **8** en présence de son isomère de photo-oxygénation [9b] il est nécessaire de choisir le pentane comme solvant afin de séparer par cristallisation le carbamate **15**. L'utilisation d'octanoate stanneux comme catalyseur accélère la réaction d'addition de l'alcool **8** sur PhNCO.

Thermolyse du carbamate 12: diméthyl-1,1 silole (1)

On utilise un four vertical (diamètre intérieur 18 mm) chauffé à 310°C et garni de billes de verre sur une hauteur de 15 cm environ. Sous léger courant d'argon, on introduit au sommet du four une solution de carbamate **12** dans le cyclopentane (0.2 g/ml environ) à l'aide d'un pousse-seringue (débit 0.1 ml/min). Le produit de thermolyse, recueilli dans un piège refroidi à la carboglace est analysé par RMN. On traite 0.5 à 0.8 g de carbamate **12** par expérience. Le diméthyl-1,1 silole formé est identifié par RMN (Tableau 2). On note la présence d'aniline dans le mélange réactionnel brut, mais non celle de butadiène (réaction de démétallation [1]). Le rendement (80%) est calculé d'après la masse d'adduit du silole **1** à l'anhydride maléique [1].

Le brut de thermolyse est laissé 2 h à température ambiante, lavé à HCl dilué (10%) et à l'eau pour éliminer l'aniline, puis extrait au pentane et séché sur sulfate de sodium. Par distillation (Eb. 110–112°C/28 mmHg) on isole le dimère **16** [1].

Thermolyse du carbamate 14: triméthyl-1,1,3 silole (2)

A partir du carbamate **14** et par le même procédé, on obtient le triméthyl-1,1,3 silole avec un rendement de l'ordre de 72%. Ce silole est identifié d'après son spectre de RMN (Tableau 2); il peut être piégé par l'anhydride maléique [4].

Du brut de thermolyse laissé 2 h à température ambiante et traité comme le composé **16**, on recueille le dimère **19** du silole **2**. Eb. 112–115°C/15 mmHg. Trouvé: C, 67.8; H, 9.6. C₁₄H₂₄Si₂ calc.: C, 67.74; H, 9.68%. RMN (¹H, CCl₄, δ): SiCH₃ 0.00 (s), 0.04 (se), 0.17 (s) (12H); C–CH₃ 1.58 (s), 1.60 (s), 1.80 (se); C(2)H 3.30 (m); H éthyl. 4.66 à 6.80 (m). Spectre de masse (pics les plus intenses): M⁺ 248 (43), 189 (100%), 173 (28), 149 (64), 119 (50), 117 (50).

Synthèse du tétraméthyl-1,1,3,4 silole (TMSI) (3)

(a) On chauffe au reflux du tétrachlorure de carbone pendant 10 h, 5 g (0.018 mol) de carbamate **15** *. Le solvant est chassé lentement sous pression réduite (30

* Le reflux de la solution de CCl₄ doit être maintenu à l'aide d'un bain de paraffine chauffé vers 95–100°C. L'utilisation d'un chauffe-ballon électrique, par suite de surchauffes locales, a conduit à un taux d'isomère **23** supérieur (8 à 15%).

mmHg), et le résidu distillé. On recueille 2 g de TMSI (**3**). Rdt. 80%. Eb. 58°C/30 mmHg *. RMN (Tableau 2).

Le TMSI ainsi préparé contient 5% d'isomère transoïde **23** (CPV, Colonne A, température 130°C: **23** a un temps de rétention un peu supérieur à celui de **3**).

(b) Synthèse "one-pot" du TMSI

Dans un ballon de 1 l muni d'un réfrigérant vertical et d'un agitateur magnétique, on introduit 31 g (0.2 mol) d'alcool **8**, 47.7 g (0.4 mol) d'isocyanate de phényle et 600 ml de CCl₄. La solution est maintenue au reflux ** sous agitation pendant 10 h. Après refroidissement, on aperçoit la diphenylurée qui surnage. On effectue la RMN de la solution brute afin de vérifier la disparition complète de l'alcool **8** (ou du carbamate **15** intermédiaire): le spectre de RMN doit alors comporter, en plus des protons aromatiques de **21** en partie soluble, les trois singulets du TMSI à δ 0.10, 1.96 et 5.46. Si la manipulation a été bien conduite la présence de l'isomère **23** n'est pas décelable par RMN, mais seulement par CPV.

La solution est alors refroidie au bain de glace et traitée par 29 g (0.4 mol) de diéthylamine anhydre †. Après filtration et lavage du précipité au pentane, les solvants sont chassés sous pression réduite. On est amené à filtrer une seconde fois. Le TMSI est séparé par distillation comme ci-dessus. Poids obtenu: 23 g. Rdt. 83%.

Le TMSI s'isomérisé (**23**) lentement au réfrigérateur (**3/23** 60/40 après 4 mois). Il doit être conservé à une température inférieure à -10°C.

Trouvé: C, 69.5; H, 10.2. C₈H₁₄Si calc.: C, 69.58; H, 10.12%. RMN (¹H) (voir ci-dessus), (¹³C, CDCl₃, δ): SiCH₃ -5.06, C-CH₃ 20.59, C(2,5) 126.45, C(3,4) 157.00. Spectre de masse (pics d'intensité supérieure à 5%): 138 (36), 125 (5), 124 (16.2), 123 (100%), 97 (16.3), 95 (25.8), 83 (45.3), 81 (6.5), 73 (19.3), 69 (8.7), 67 (16.5), 54 (9.4), 52 (11.9). UV (cyclohexane): λ_{\max} 285 nm, ϵ 1700 (l'isomère transoïde **23** donne une absorption plus intense: λ_{\max} 242, ϵ 13000). IR (film liquide) ††: 3020 (m) 2970 (F) 2920 (F) 2850 (f) 1520 (m) 1450 (F), 1430 (m) 1375 (f) 1365 (m) 1310 (m) 1245 (F) 1115 (m) 1055 (m) 845 (TF) 810 (TF) 790 (f) 755 (m).

* Le point d'ébullition du TMSI est 50°C/30 mmHg. Toutefois, le taux d'isomérisation minimum est obtenu par une distillation sous pression de 12 mmHg (Eb. < 30°C) avec un réfrigérant au méthanol à -30°C, et un piège à carboglace.

** L'addition d'octanoate stanneux comme catalyseur accélère cette réaction (2 h), mais sa présence n'est pas indispensable.

† Si ce traitement n'est pas effectué le TMSI se décompose en partie au cours de la distillation. Parmi les produits de décomposition nous avons identifié un composé majoritaire, le siloxane **20**. La diéthylamine permet également d'éliminer un éventuel excès d'isocyanate de phényle (formation de PhNHCONEt₂ solide).

†† L'analyse du spectre IR du cyclopentadiène a fait l'objet d'études contradictoires [53 et réf. citées], en particulier la région de 1600 cm⁻¹. La bande de vibration de valence C=C (mode B₁), qui devrait apparaître vers 1580 cm⁻¹ [53a], est masquée par deux bandes plus intenses qui ne correspondraient pas à des vibrations fondamentales, mais à des bandes de combinaison [53a]. Aucune bande n'apparaissant dans la région de 1600 cm⁻¹ sur le spectre du TMSI, alors que la bande à 1520 cm⁻¹ se retrouve sur d'autres spectres de siloles préparés au laboratoire (n-butyl-1 ou phényl-1 siloles [54]) ainsi que sur le spectre du tétra-1,1,3,4 germole (**4**), nous pensons que cette bande correspond à la vibration de valence antisymétrique (par rapport au plan SiC(Me)C(Me), mode B₁ [53a]) des liaisons C=C.

La fréquence extrêmement basse de cette bande s'explique: (i) par la position vinylique des liaisons C=C: la vibration ν (C=C) dans les silacyclopentènes-2 apparaît à moins de 1600 cm⁻¹ [55]; (ii) par la conjugaison deux liaisons C=C.

L'isomère **23** du TMSI présente deux bandes intenses, l'une à 1615 cm⁻¹ (ν (C=C) exocyclique), l'autre à 1555 cm⁻¹, plus intense (ν (C=C) endocyclique).

Synthèse "one-pot" du tétraméthyl-1,1,3,4 germole (4)

Selon le même procédé on traite 20 g (0.1 mol) d'alcool **9** par 23.9 g (0.2 mol) d'isocyanate de phényle. On recueille, en prenant les mêmes précautions que pour le TMSI, 16 g de germole **4**. Rdt. 86%. Eb. 58°C/12 mmHg (litt. 75°C/30 mmHg [15]). RMN (¹H, CCl₄, δ): GeCH₃ 0.30 (s, 6 H); C-CH₃ 1.97 (s, 6 H); H éthyl. 5.71 (s, 2H); (¹³C, CDCl₃, δ): GeCH₃ -4.59; C-CH₃ 20.59; C(2,5) 127.54; C(3,4) 153.33. Spectre de masse: pic parent M⁺ (⁷⁴Ge) 182 (25%), autres pics abondants relatifs à l'isotope ⁷⁴Ge: 169 (M-CH₃)⁺ (100%), 127 (14), 113 (23), 89 (45), UV (cyclohexane): λ_{max} 280 nm, ε 1900. IR (film liquide): 3020 (m) 2980 (F) 2940 (M) 2920 (F) 1520 (M) 1450 (F) 1430 (m) 1420 (f) 1375 (f) 1365 (m) 1305 (m) 1235 (m) 1105 (F) 835 (F) 800 (TF) 750 (m) 710 (m).

Synthèse des complexes siloles-fer tricarbonyles (28-30)

(a) *Cas des siloles instables à l'état monomère.* Le silole (**1,2**) issu de la thermolyse à 310°C du *N*-phénylcarbamate correspondant (**12,14**) et contenu dans un piège à carboglace, est ramené à température ambiante et rapidement ajouté à une suspension de Fe₂(CO)₉ dans le benzène à 60°C. La solution devient jaune-vert. L'agitation à la même température est maintenue pendant 3 à 5 h. Après filtration, la solution est concentrée sous pression réduite (40 mmHg) et le résidu chromatographié sur colonne de gel de silice Merck-60 (éluant hexane/benzène 80/20). Deux produits sont séparés l'un (jaune) qui passe en tête, et un autre (vert-foncé) qui passe en second. Celui-ci, peu abondant, est du fer dodécacarbonyle provenant de la décomposition thermique de Fe₂(CO)₉. Le premier est le complexe attendu (**28,29**), liquide jaune stable à l'air.

La réaction effectuée par chauffage progressif de 20 à 60°C du silole et de Fe₂(CO)₉ dans le benzène conduit à un mélange (60/40) du complexe (**28,29**) et de dimère (**16,19**) du silole. Ces composés peuvent être dosés par RMN (¹H) et par CPV (Colonne A, température 200°C), le complexe ayant un temps de rétention supérieur à celui du dimère.

Diméthyl-1,1 silole-fer tricarbonyle (**28**). A partir de 2.47 g (0.01 mol) de carbamate **12** et de 3.64 g (0.01 mol) de Fe₂(CO)₉, on obtient 1.5 g de complexe **28**. Rdt 60% par rapport au carbamate **12** (~ 80% par rapport au silole **1**). Trouvé: C, 43.3; H, 4.0. C₉H₁₀O₃FeSi calc.: C, 43.22; H, 4.03%. RMN et spectre de masse (Tableaux 1 et 2).

Triméthyl-1,1,3 silole-fer tricarbonyle (**29**). En procédant de la même manière à partir de 1.05 g (0.004 mol) de carbamate **14** et de 1.53 g (0.004 mol) de Fe₂(CO)₉, on recueille après séparation chromatographique 0.66 g de complexe **29**. Rdt. 59%. Dans ce cas, une seconde séparation chromatographique (éluant hexane pur) a été nécessaire pour éliminer des traces de dimère **19**. Trouvé: C, 45.4; H, 4.5. C₁₀H₁₂O₃FeSi calc.: 45.45; H, 4.54%. RMN et spectre de masse (Tableaux 1 et 2).

(b) *Cas du TMSI, stable à l'état monomère: tétraméthyl-1,1,3,4 silole-fer tricarbonyle (30).* La réaction ne nécessite aucune précaution particulière. 1.38 g (0.01 mol) de TMSI (**3**) et une quantité équimoléculaire de Fe₂(CO)₉ sont chauffés à 60°C dans le benzène pendant 5 h. Après les opérations ci-dessus on recueille 2.22 g de complexe **30**. Rdt 80%. Trouvé: C, 47.5; H, 5.0. C₁₁H₁₄O₃FeSi calc.: C, 47.48; H, 5.03%. RMN et spectre de masse (Tableaux 1 et 2).

IR (film liquide): les trois complexes **28-30** présentent deux absorptions ν(CO) vers 1975 (bande large et intense) et 2050 cm⁻¹ (bande plus fine).

Remerciements

Nous remercions vivement M.J. Cavezzan (Centre de Recherches Rhône-Poulenc, 69190 Saint-Fons) pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce travail et pour ses précieux conseils.

Bibliographie

- 1 A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) C25; 216 (1981) 321.
- 2 G.T. Burns et T.J. Barton, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C25.
- 3 H. Iloughmane, Thèse de 3e cycle, Université Paul-Sabatier, No. 2843, 1983.
- 4 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac et P. Mazerolles, *Nouveau J. Chimie*, 6 (1982) 67.
- 5 A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane et J. Dubac, *Nouveau J. Chimie*, 8 (1984) 437.
- 6 I.M.T. Davidson, C. Eaborn et M.N. Lilly, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2624.
- 7 A.W.P. Jarvie, *Organomet. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 153 et réf. citées.
- 8 F.A. Carey et J.R. Toler, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1966.
- 9 (a) A. Laporterie, H. Iloughmane et J. Dubac, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C12; (b) *idem*, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3521.
- 10 (a) J.D. Roberts et C.W. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3925; (b) G.L. O'Connor et H.R. Nace, *ibid.*, 75 (1953) 2118; (c) H.R. Nace, in A.C. Cope et coll., (Ed.), *Organic Reactions*, J. Wiley, New York, 1962, Chap. 2, p. 88.
- 11 G. Manuel, G. Bertrand et F. El Anba, *Organometallics*, 2 (1983) 391.
- 12 (a) P.P. Gaspar, R.J. Hwang et W.C. Eckelman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 242; (b) R.J. Hwang et P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6626; (c) E.E. Siefert, K.L. Loh, R.A. Ferrieri et Y.N. Tang, *ibid.*, 102 (1980) 2285.
- 13 T.J. Barton et G.T. Burns, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C17.
- 14 P.P. Gaspar, Y. Chen, A.P. Helfer, S. Konieczny, E.C.L. Ma et S. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7344.
- 15 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, *Organometallics*, 4 (1985) 636.
- 16 A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac, P. Mazerolles et H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) C33.
- 17 (a) O.A. Aref'ev, N.S. Vorob'era, V.I. Epishev et A.A. Petrov, *Neftekhimiya*, 12 (1972) 171 (*Chem. Abstr.*, 77, 61348); (b) V.A. Mironov et A.P. Ivanov et A.A. Akhrem, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 363; (c) S.D. Mekhtiev, M.R. Musaev, M.A. Mardanov, S.M. Sharifova, G.T. Badirova et M.A. Aliev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 30 (1974) 49; (d) S. Craddock, R.H. Findlay et M.H. Palmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1650.
- 18 (a) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, J. Wiley, New York, 1976; (b) T.L. Gilchrist et R.C. Storr, *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1979.
- 19 N.T. Anh, E. Canadell et O. Eisenstein, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2283.
- 20 F. Mathey, *Topics in Phosphorus Chem.*, 10 (1980) 1 et réf. citées.
- 21 L.D. Quin, J.G. Bryson et C.G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3308.
- 22 M.S. Gordon, P. Boudjouk et F. Anwari, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4972.
- 23 M. Işhikawa, T. Tabohashi, H. Ohashi, M. Kumada et J. Iyoda, *Organometallics*, 2 (1983) 351.
- 24 J. Dubac, H. Iloughmane, A. Laporterie et C. Roques, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1315.
- 25 R.B. Bates, B. Gordon III, T.K. Highsmith et J.J. White, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 2981.
- 26 G.T. Burns, E. Colomer et R.J.P. Corriu, *Organometallics*, 2 (1983) 1901.
- 27 R.J. MacMahon, *Coordin. Chem. Rev.*, 47 (1982) 1 et réf. citées.
- 28 J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw-Hill, New York, 1969.
- 29 F.A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969.
- 30 (a) Y. Pascal, J.P. Morizur et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2251; (b) R.J. Abraham et W.A. Thomas, *J. Chem. Soc. B*, (1966) 127.

- 31 (a) R.J. Abraham et H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 905; (b) R.L. Hinman et S. Theodoropoulos, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3052.
- 32 K.A. Andrianov et L.M. Khananashvili, *J. Organomet. Chem. Rev.*, 2 (1967) 141 et réf. citées.
- 33 F. Mathey et R. Mankowski-Favelier *Org. Magn. Resonance*, 4 (1972) 171.
- 34 L.D. Quin, S.G. Borleske et J.F. Engel, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1858.
- 35 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972 et réf. citées.
- 36 L.D. Quin, S.G. Borleske et R.C. Stocks, *Org. Magn. Resonance*, 5 (1973) 161.
- 37 T.F. Page Jr. T. Alger et D.M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5333.
- 38 G.A. Gray et J.H. Nelson, *Org. Magn. Resonance*, 14 (1980) 14.
- 39 R.L. Scholl, G.E. Maciel et W.K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6376.
- 40 M.L. Ficheux-Blanchard, Nguyen-Dinh An et G. Manuel, *Org. Magn. Resonance* 11 (1978) 150.
- 41 L. Parkányi, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 9.
- 42 C. Segard, B.P. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 59.
- 43 J. Dubac, H. Iloughmane, A. Laporterie, F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu et M. Lheureux, 5th Fechem Conference on Organometallic Chemistry, Cap d'Agde (France) 30.09–5.10, 1984.
- 44 H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D.H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San-Francisco, 1964.
- 45 G. Märkl, C. Soper, P. Hofmeister et H. Baier, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 305.
- 46 J. Müller, G.E. Herberich et H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) 165.
- 47 G. Märkl, J. Advena et H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 203.
- 48 K. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar et P. Von Rague Schleyer, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 1608.
- 49 P.F. Hudrlik et D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1464.
- 50 C. Eaborn, F.M.S. Mahmoud et R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, (1982) 1313 et réf. citées.
- 51 H. Müller et G.E. Herberich, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2772.
- 52 F. Hostettler et E.F. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, 52 (1960) 609.
- 53 (a) E. Gallinella, B. Fortunato et P. Mirone, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 345; (b) E. Castellucci, P. Manzelli, B. Fortunato, E. Gallinella et P. Mirone, *Spectrochim. Acta A*, 31 (1975) 451; (c) J. Thiec et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 207; et réf. cit.
- 54 J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, travaux non publiés.
- 55 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 187 et réf. citées.