

JOM 23704

Synthèses de 3-silyl et de 3-germyl 1-sila et 1-germacyclopent-3-ènes

Rabah Boukherroub et Georges Manuel

Laboratoire des Organométalliques, URA 477, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 1 mars 1993; révisé le 25 mars 1993)

Abstract

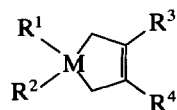
The synthesis of allylic sila (and germa) cyclopentenes containing an Et_3M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) group in vinylic position is described. 1-Germacyclopent-3-enes 3-silylated (IIIa) and 3-germylated (IIIb) result from 1,4-cycloaddition of GeI_2 to the corresponding 2-metallated 1,3-dienes (II). 3-Metallated 1-silacyclopent-3-enes (IIIc–IIIff) are obtained by two methods. One involves the reaction of dienes II with Me_2SiCl_2 and Mg, leading to compounds IIIc ($\text{M} = \text{Si}$) and IIId ($\text{M} = \text{Ge}$). The other method corresponds to the trichlorosilylation ($\text{HSiCl}_3, \text{Et}_3\text{N}, \epsilon \text{Cu}_2\text{Cl}_2$) of dichlorinated compounds I resulting from *cis*-addition of Et_3MH to *cis*-1,4-dichlorobutene. From the two trichlorosilylated derivatives IV and V, formed in $\text{S}_{\text{N}}2$ and $\text{S}_{\text{N}}2'$ reactions, only the 1-trichlorosilyl 2-triethylsilyl (and germyl) 4-chlorobut-2-enes (IV) give, in the presence of magnesium, the 1,1-dichloro 3-triethylsilyl (and germyl) 1-silacyclopent-3-enes (IIIe and IIIff).

Résumé

Nous décrivons la synthèse de sila (et germa) cyclopentènes allyliques (III) renfermant le groupe Et_3M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) en position vinylique. Les 1-germacyclopent-3-ènes 3-silylés (IIIa) et 3-germylés (IIIb) sont obtenus par réaction de cycloaddition-1,4 de GeI_2 sur les diènes 2-métallés (II) correspondants. Les 1-silacyclopent-3-ènes métallés (IIIc–IIIff) sont préparés selon deux méthodes. L'une, mettant en jeu les diènes II et le couple Me_2SiCl_2 Mg, conduit aux cycles IIIc ($\text{M} = \text{Si}$) et IIId ($\text{M} = \text{Ge}$). L'autre méthode consiste à effectuer la réaction de trichlorosilylation ($\text{HSiCl}_3, \text{Et}_3\text{N}, \epsilon \text{Cu}_2\text{Cl}_2$) des dérivés dichlorés I qui résultent de la *cis*-addition de Et_3MH au *cis*-1,4-dichlorobutène. Des deux dérivés trichlorosilylés IV et V formés à l'issue des réactions $\text{S}_{\text{N}}2$ et $\text{S}_{\text{N}}2'$, seuls les 1-trichlorosilyl 2-triethylsilyl (et germyl) 4-chlorobut-2-ènes (IV) conduisent, après cyclisation par le magnésium, aux 1,1-dichloro-3-triethylsilyl (et germyl) 1-silacyclopent-3-ènes (IIIe et IIIff).

1. Introduction

Les 1-sila et 1-germacyclopent-3-ènes du type A sont des structures bien connues. Elles existent pour une grande variété de substituants R^1, R^2 en série siliciée et germaniée. Par contre, les substituants R^3 et R^4 sur les atomes de carbone sp^2 en β de M sont généralement limités à H ou Me [1]. On rencontre rarement $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Ph}$ [2] ou Cl [3].



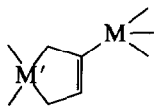
(A)

 $\text{M} = \text{Ge}$
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^n\text{Bu}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{Vi},$
 $p\text{-FC}_6\text{H}_4, m\text{-FC}_6\text{H}_4, \text{All};$
 $\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMe}, \text{OEt}, \dots$
 $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{Me}$ $\text{M} = \text{Si}$
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Vi}, \text{Mes}, \text{All},$
 $p\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Me}_3\text{Si},$
 $\text{H}, \text{D}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{OEt}, \dots$
 $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{Me}$

Les résultats de la littérature indiquent que les propriétés chimiques des composés A et de leurs dérivés dépendent étroitement de la nature de M et de R^1, R^2 mais également des substituants R^3 et R^4 [4].

Correspondence to: Prof. G. Manuel.

Nous avons donc entrepris la synthèse de dérivés du type **B** renfermant un groupe silyle ou germyle sur le carbone sp^2 intracyclique en β de **M** [5]. Une telle structure **B** présente l'originalité de renfermer simultanément deux hétéroatomes **M** et **M'**, l'un, **M**, extracyclique, en position vinylique, l'autre, **M'**, intracyclique en position allylique.



(**B**, **M**, **M'** = Si, Ge)

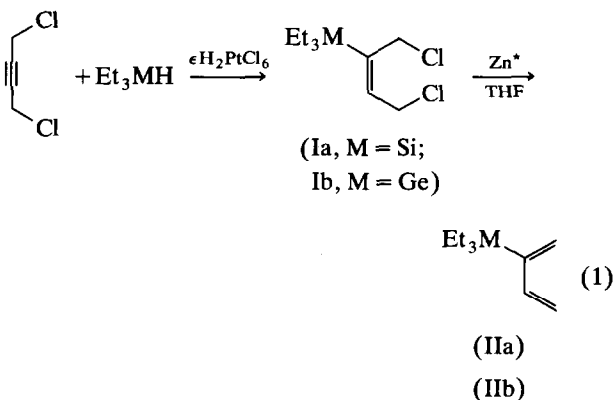
Ce travail décrit les deux méthodes de synthèse que nous avons mises au point pour accéder à cette nouvelle classe de dérivés **B**.

2. Résultats expérimentaux

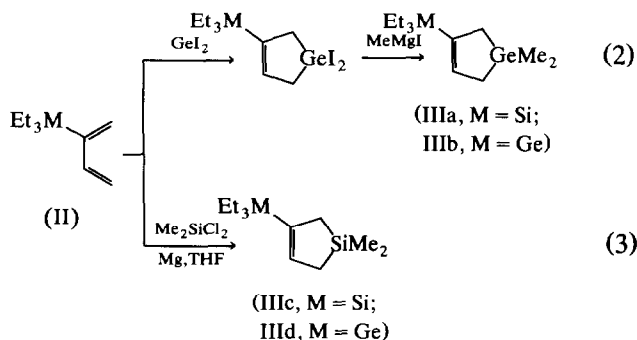
La première étape, commune aux deux méthodes, correspond à la réaction d'hydrométallation du *cis*-1,4-dichlorobutyne, catalysée par l'acide chloroplatinique [6]. La *cis*-addition des hydrures Et_3MH à l'alcyne conduit au 2-triéthylgermyl (ou au 2-triéthylsilyl) 1,4-dichlorobut-2-ène (I).

Nous avons remarqué que la réaction de *cis*-addition de Et_3SiH au *cis*-1,4-dichlorobutyne était univoque. Par contre, dans le cas de Et_3GeH , la réaction d'hydrogermylation n'a lieu qu'avec un rendement de 65%. Nous avons isolé et caractérisé 35% de Et_3GeCl , résultant de la réaction d'halogénéation de l'hydruire germanié par l'alcyne dichloré qui est réduit en 2-butyne [8].

La première méthode consiste à traiter le dérivé I par du zinc activé dans le THF. On obtient ainsi le diène correspondant, 2-silylé IIa [6] ou 2-germylé IIb, à la suite d'une réaction de double déchlorhydratation (réaction 1):



En reprenant les techniques que nous avons précédemment décrites [1g, h, m; 7], nous avons fait réagir GeI_2 sur le diène II et obtenu les 1-germacyclopentènes 3-silylés et germylés (III) correspondants (réaction 2):



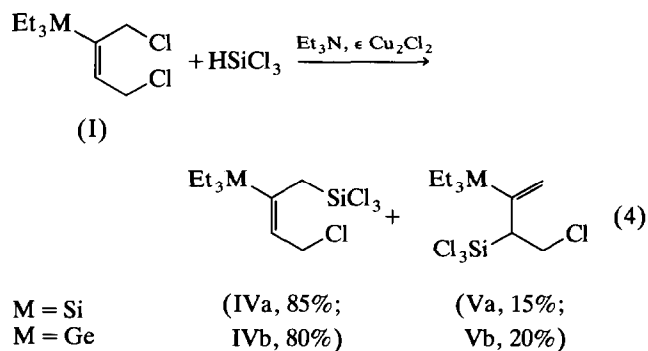
Pour obtenir les 1-silacyclopentènes 3-silylés (IIIc) ou 3-germylés (IIId), nous avons effectué la réaction de cycloaddition-1,4 du diméthylchlorosilane sur le diène métallé II dans le THF, en présence de magnésium en poudre [1i] (réaction 3).

La deuxième voie d'accès aux composés III recherchés, valable uniquement en série silacyclopenténique, consiste à effectuer, en un premier temps, la réaction de trichlorosilylation de I en présence de triéthylamine et d'une quantité catalytique de chlorure cuivreux [1t,5] (réaction 4).

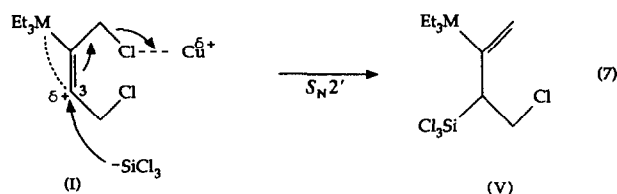
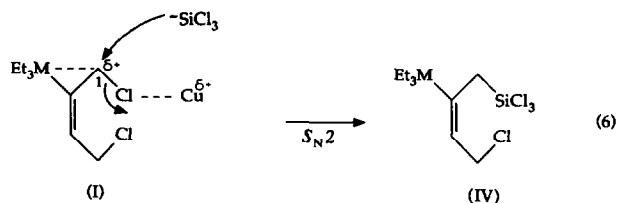
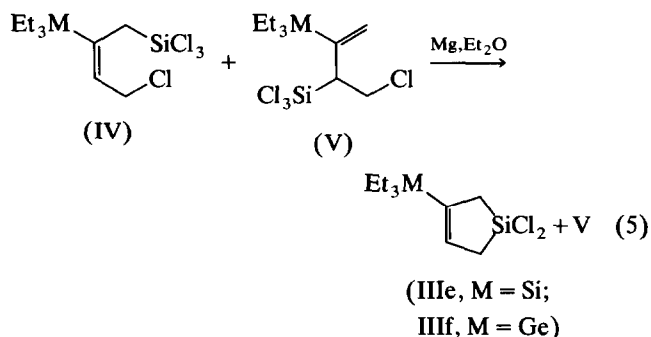
Nous avons fait, lors de cette étude, les observations suivantes:

- (i) la réaction de substitution du chlore allylique sur le C^1 de I a bien lieu quand on met en jeu $HSiCl_3$ alors que les silanes dichlorés $HSiCl_2Me$, $HSiCl_2Ph$, dans les mêmes conditions expérimentales, ne réagissent pas. Nous avons également noté que $HGeCl_3$ ne provoquait pas la réaction de germylation escomptée;
- (ii) la présence de Cu_2Cl_2 , à dose catalytique, est indispensable pour qu'apparaisse le chlorhydrate de triéthylamine et qu'ait lieu la réaction de silylation.

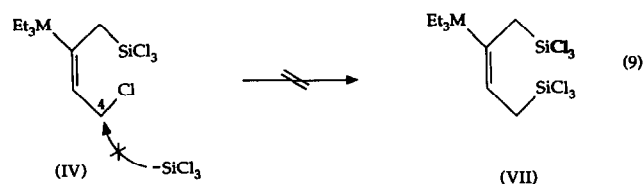
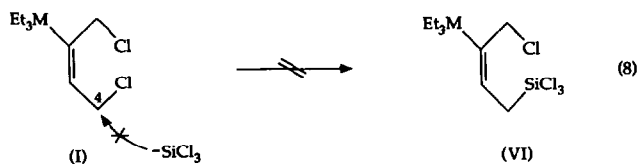
A côté du produit IV, nous caractérisons, en RMN 1H et ^{13}C , le produit V qui présente une double liaison éthylénique terminale. La RMN 1H permet d'évaluer la proportion de V dans le mélange IV + V.



La dernière étape (réaction 5) de cette deuxième méthode consiste à traiter le mélange de produits tétrachlorés IV + V par le magnésium en poudre dans l'éther [1t,5]. On obtient ainsi le produit III recherché, séparé par distillation fractionnée du produit V:



Par contre, les sites C⁴ dans les dérivés I et IV ne peuvent être attaqués par l'anion Cl₃Si⁻ et nous avons effectivement vérifié que les produits VI et VII n'existaient pas dans le mélange réactionnel (éqns. 8 et 9):



Les pourcentages relatifs des produits IV et V formés dans la réaction 4 indiquent que la réaction S_N2 (éqn. 6) qui conduit aux dérivés IV est nettement favorisée par rapport à la substitution S_N2', qui donne les produits V (éqn. 7). Ce résultat expérimental prouve que l'anion Cl₃Si⁻ attaque préférentiellement le carbone C₁ du dérivé I.

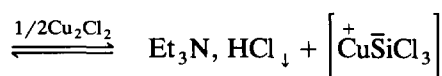
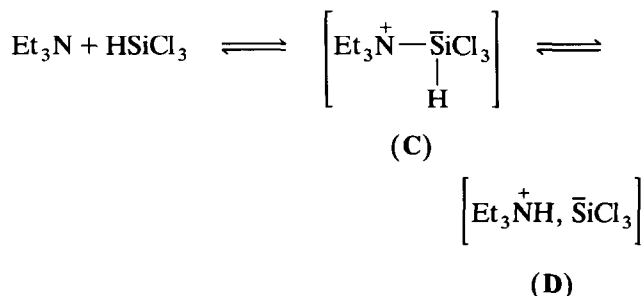
D'autre part, on remarque que le pourcentage de Vb (réactions 4 et 7) est légèrement plus élevé que celui de Va. Ce résultat indique que Et₃Ge, groupe un peu moins électrodonneur que Et₃Si, favorise, relativement, l'attaque de Cl₃Si⁻ sur C³ et, par suite, la formation de Vb.

4. Conclusion

Les deux méthodes que nous venons de décrire permettent d'accéder à des métallacyclopentènes β-

3. Discussion

Pour rendre compte de la réactivité de Cl₃SiH (et de la non réactivité de MeCl₂SiH, PhCl₂SiH et Cl₃GeH) sur le dérivé dichloré I en présence de Et₃N et de Cu₂Cl₂, on peut proposer la suite d'équilibres suivants [9], les intermédiaires C et D ayant été retenus à la suite d'études en spectroscopie de RMN ¹H [10,11]:



Le premier intermédiaire proposé correspond à un édifice pentacoordonné du silicium (C), en équilibre avec la paire d'ions (D) qui, en présence de chlorure cuivreux, évoluerait vers la formation du chlorhydrate de triéthylamine et de trichlorosilyl cuivre(I). Le rôle du catalyseur Cu₂Cl₂ serait donc de générer des ions Cu⁺ et SiCl₃⁻. Les ions Cu⁺ assisteraient le départ nucléofuge du chlore allylique lié à C¹ du dérivé I, en provoquant l'augmentation de la charge partielle C^{1(δ+)} et C^{3(δ+)}. Ces charges positives ainsi créées seraient alors stabilisées par hyperconjugaison σ*-p par le métal M (Si ou Ge) positionné en β. C'est donc sur C¹ et C³ que se produira l'attaque du nucléophile Cl₃Si⁻, conduisant effectivement aux produits IV et V (réactions 6 et 7), le catalyseur Cu₂Cl₂ étant ainsi régénéré.

métallés de structure **B**, en série siliciée et germaniée. La réaction d'hydrométallation du *cis*-1,4-dichlorobutène par R_3MH conduit au produit de *cis*-addition (**I**).

Les germacyclopentènes β -métallés ont été synthétisés par réaction de cycloaddition de GeI_2 sur les diènes β -métallés (**II**). Dans le cas des dérivés silacyclopenténiques β -métallés, nous avons mis au point deux méthodes. La première met en jeu le diène 2-métallé (**II**) et un dialkyldichlorosilane en présence de magnésium. La deuxième méthode consiste à effectuer la réaction de trichlorosilylation du dérivé **I** suivie d'une cyclisation par le magnésium. Nous avons ainsi obtenu les 1,1-dichlorosilacyclopentènes 3-silylés et 3-germylés. Les propriétés chimiques des métallacyclopentènes β -métallés sont en cours d'investigation.

5. Partie expérimentale

5.1. Généralités

Appareils utilisés: Bruker AC 80 pour la RMN 1H : solvant $CDCl_3$, déplacement chimique δ en ppm, fréquence utilisée: 80.1 MHz, possibilité de découplage homonucléaire: Bruker AC 200 pour la RMN ^{13}C , solvant $CDCl_3$, δ en ppm, J modulé. Perkin-Elmer 1600 FT pour l'infrarouge, lames ou cuves en KBr; Hewlett Packard MS 5989 couplé à un chromatographe GC 5890 pour la spectrométrie de masse, IE 70 eV; Reichert-Thermovar pour la détermination des points de fusion. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de Microanalyse de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Points de fusion F en $^{\circ}C$, points d'ébullition $Eb.$ en $^{\circ}C/mmHg$.

La verrerie a été séchée à l'étuve à $120^{\circ}C$. Toutes les réactions et les transferts de réactifs ont eu lieu en atmosphère inerte. L'éther a été distillé immédiatement avant utilisation sur sodium, en présence de benzophénone. La triéthylamine a été séchée sur de la potasse en pastilles.

5.2. Synthèse du 1,4-dichloro 2-triéthylsilylbut-2-ène (**Ia**)

Ce produit a été partiellement décrit [6b]. Le mélange de Et_3SiH et de 1,4-dichlorobutène en présence de 4 gouttes de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ à 1% dans le THF, en autoclave à $85^{\circ}C$, sans solvant, permet d'isoler quantitativement le produit de *cis*-addition **Ia**. $Eb.$ $83^{\circ}C/0.9$ mmHg. IR: 2955, 2911, 2876 (CH), 1609 (C=C), 1464, 1417, 1379, 1338, 1248, 1096, 1010, 961, 909, 735 cm^{-1} . RMN 1H δ : 0.53–1.09 (m, 15H); 4.12 (d, $^4J(H^4H^3) = ^4J(H^5H^3) = 0.6$ Hz, 2H, H^4 , H^5); 4.19 (d, $^3J(H^1H^3) = ^3J(H^2H^3) = 7.3$ Hz, 2H, H^1 , H^2); 6.06 (tt, $^3J(H^3H^1) = ^3J(H^3H^2) = 7.3$ Hz; $^4J(H^3H^4) = ^4J(H^3H^5) = 0.6$ Hz, 1H, H^3). RMN ^{13}C δ : 2.77 ($-CH_2-$);

7.24 (CH_3-); 38.94 (C^1); 39.79 (C^4); 139.37 (C^2); 141.30 (C^3). RMN ^{29}Si δ : 4.28 (MS m/e (int. rel.): 209 (1) ($M - Et$) $^+$, 181 (1) ($M - Et - C_2H_4$) $^+$, 145 (1) ($EtSiC_4H_5Cl$) $^+$, 123 (11) ($M - Et_3Si$) $^+$, 121 (31) (Et_2SiCl) $^+$, 115 (10) (Et_3Si) $^+$, 93 (31) ($EtHSiCl$) $^+$, 65 (12) (H_2SiCl) $^+$, 53 (100) (C_4H_5) $^+$.

5.3. Synthèse du 1,4-dichloro 2-triéthylgermylbut-2-ène (**Ib**)

La réaction de 3.8 g (31 mmol) de 1,4-dichlorobutène commercial, 6.5 g (40 mmol) de Et_3GeH et de 3 gouttes $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ à 1% dans le THF, en autoclave (12.5 ml) maintenu 4 h à $50^{\circ}C$, permet d'isoler, à la distillation, deux fractions: 2.93 g (35%) entre $28-30^{\circ}C/0.1$ mmHg (Et_3GeCl) et 5.45 g (65%) à $80^{\circ}C/0.1$ mmHg **Ib**. Rdt. 62%. (trouvé: C, 42.53; H, 7.20. $C_{10}H_{20}Cl_2Ge$ calc.: C, 42.33; H, 7.10%). IR: 2953, 2906, 2872, 1613 (C=C), 1461, 1427, 1378, 1339, 1248, 1156, 1092, 1022, 972, 908, 735, 704 cm^{-1} . RMN 1H δ : 0.81–1.14 (m, 15H); 4.16 (d, $^3J(H^1H^3) = ^3J(H^2H^3) = 7.4$ Hz, 2H, H^1 , H^2); 4.18 ($^4J(H^4H^3) = ^4J(H^5H^3) = 0.7$ Hz, 2H, H^4 , H^5); 5.92 (tt, $^3J(H^3H^1) = ^3J(H^3H^2) = 7.4$ Hz; $^4J(H^3H^4) = ^4J(H^3H^5) = 0.7$ Hz, 1H, H^3). RMN ^{13}C δ : 4.14 ($-CH_2-$); 8.78 (CH_3-); 38.62 (C^1); 41.07 (C^4); 138.35 (C^3); 142.10 (C^2). MS m/e (int. rel.): 255 (1) ($M - Et$) $^+$, 191 (1) ($M - Et - EtCl$) $^+$, 167 (41) (Et_2GeCl) $^+$, 139 (15) ($EtHGeCl$) $^+$, 103 (8) ($EtGe$) $^+$, 53 (100) (C_4H_5) $^+$, 29 (35) (C_2H_5) $^+$, 27 (40) (C_2H_3) $^+$.

5.4. Synthèse du 2-triéthylgermyl 1,3-butadiène (**Iib**)

Dans un ballon de 100 ml à deux tubulures, on introduit 5.2 g de zinc (activé par HCl) en suspension dans 20 ml de THF. On refroidit à $0^{\circ}C$ et introduit, goutte à goutte, sous agitation magnétique, 7.1 g (25 mmol) de 1,4-dichloro 2-triéthylgermylbut-2-ène (**Ib**) dans 20 ml de THF. On laisse revenir à température ambiante puis porte au reflux pendant 2 h. On refroidit, filtre sur verre fritté, extrait au pentane. Les phases organiques sont lavées plusieurs fois à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Après évaporation des solvants, on distille 4.73 g à $40^{\circ}C/0.1$ mmHg. **Iib**: Rdt. 89%. (trouvé: C, 56.20; H, 9.47. $C_{10}H_{20}Ge$ calc.: C, 56.43; H, 9.47%). IR: 3099, 3060, 2954, 2907, 2872, 1614 ($C^1=C^2$), 1573 ($C^3=C^4$), 1461, 1428, 1378, 1260, 1097, 1015, 989, 915, 899, 805, 736, 703 cm^{-1} . RMN 1H δ : 0.75–1.15 (m, 15H); 6.49 (ddt, 1H, $J = 1, 10$ et 17 Hz); 5.76 (d, 1H, $J = 3$ Hz); 5.26 (dd, 1H, $J = 1$ et 17 Hz), 5.0 (dt, 2H, $J = 1$ et 10 Hz). RMN ^{13}C δ : 4.54 ($-CH_2-$); 8.85 (CH_3-); 115.32 (C^1); 127.33 (C^4); 142.50 (C^3); 148.33 (C^2). MS m/e (int. rel.): 214 (1) (M) $^+$, 185 (54) ($M - Et$) $^+$, 157 (30) ($M - Et - C_2H_4$) $^+$, 129 (40) ($M - Et - C_4H_8$) $^+$, 101 (47) ($M - Et - 3 C_2H_4$) $^+$, 75 (16) (GeH) $^+$, 53 (17) (C_4H_5) $^+$, 29 (53) (Et) $^+$, 27 (100) (C_2H_3) $^+$.

5.5. Synthèse du 1,1-diméthyl 3-triéthylsilylgermacyclopent-3-ène (IIIa)

(a) Dans un autoclave de 100 ml, on introduit 5.0 g (29.7 mmol) de 3-triéthylsilyl-1,3-butadiène (IIa), 11.0 g de GeI_2 et 60 ml d'hexane sec. Après 12 h à l'étuve à 85°C, on vérifie en RMN ^1H que la réaction est totale.

(b) On introduit le contenu de l'autoclave dans un ballon de 250 ml à deux tubulures, muni d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl_2 , refroidit à 0°C puis ajoute goutte à goutte la solution étherée de MeMgI préparée à partir de 2.36 g (97 mmol) de magnésium en copeaux et 12.65 g (89 mmol) de MeI . Après un reflux de 40 h, on hydrolyse avec une solution aqueuse saturée en NH_4Cl et lave à l'eau les phases organiques. On extrait au pentane, rassemble et sèche les phases organiques (Na_2SO_4), évapore les solvants et distille 6.24 g de IIIa. Rdt. 78%. Eb. 130°C/16 mmHg. (trouvé: C, 53.18; H, 9.97. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SiGe}$ calc.: C, 53.18; H, 9.67%). IR: 2952, 2908, 2874, 2806, 1577 (C=C), 1459, 1416, 1377, 1235, 1136, 1092, 1002, 968, 824, 777, 773, 704 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.31 (s, 3H); 0.54–1.02 (m, 15H); 1.50 (m, 4H); 6.21 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : -2.43 (Me); 3.02 ($-\text{CH}_2-$); 7.56 (CH_3-); 21.76 (C^2); 22.21 (C^5); 141.21 (C^4); 141.68 (C^3). MS *m/e* (int. rel.): 272 (33) (M)⁺, 243 (100) ($M - \text{Et}$)⁺, 215 (33) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$)⁺, 187 (23) ($M - \text{Et} - 2 \text{C}_2\text{H}_4$)⁺, 157 (9) ($M - \text{Et}_3\text{Si}$)⁺, 115 (14) (Et_3Si)⁺, 87 (66) (Et_2SiH)⁺, 59 (81) (EtSiH_2)⁺, 57 (34) (EtSi)⁺, 31 (23) (SiH_3)⁺, 29 (18) (C_2H_5)⁺.

5.6. Synthèse du 1,1-diméthyl 3-triéthylgermylgermacyclopent-3-ène (IIIb)

(a) Le 1,1-diiodo 3-triéthylgermylgermacyclopent-3-ène a été préparé dans un autoclave, à partir de 2.88 g de diène IIb, 7.0 g de GeI_2 dans 40 ml d'hexane, en 12 h à 85°C.

(b) Le 1,1-diiodo 3-triéthylgermylgermacyclopent-3-ène ainsi obtenu est traité par un excès de magnésien (MeMgI a été préparé à partir de 1.2 g (49 mmol) de magnésium en copeaux et 6.9 g (48 mmol) d'iodométhane). Après traitements habituels, on distille 2.43 g de produit IIIb. Rdt. 57%. Eb. 83°C/0.2 mmHg. (trouvé: C, 45.32; H, 8.42. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Ge}_2$ calc.: C, 45.68; H, 8.30%). IR: 2946, 2826, 2731, 1585 (C=C), 1460, 1426, 1402, 1376, 1234, 1134, 1093, 1020, 988, 969, 947, 819, 766, 704 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.31 (s, 3H); 0.83–1.4 (m, 15H); 1.52 (m, 4H); 6.05 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : -2.34 (Me); 3.89 ($-\text{CH}_2-$); 9.09 (CH_3-); 21.23 (C^2); 23.32 (C^5); 138.48 (C^4); 143.19 (C^3). MS *m/e* (int. rel.): 318 (9) (M)⁺, 287 (100) ($M - \text{Et}$)⁺, 259 (29) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$)⁺, 231 (26) ($M - \text{Et} - 2 \text{C}_2\text{H}_4$)⁺, 157 (6) ($M - \text{Et}_3\text{Ge}$)⁺, 133 (13) (Et_2Ge)⁺, 104 (15) (Me_2Ge)⁺, 103 (38) (EtGe)⁺, 89 (23) (MeGe)⁺, 75 (13) (HGe)⁺, 29 (11) (C_2H_5)⁺.

5.7. Synthèse du 1,1-diméthyl 3-triéthylsilylsilacyclopent-3-ène (IIIc)

Méthode A: A une suspension de 1.7 g (70 mmol) de magnésium en poudre dans 10 ml de THF et 8.1 g (63 mmol) de Me_2SiCl_2 , on introduit goutte à goutte, sous agitation magnétique, à température ambiante, la solution de IIa (8.4 g, 50 mmol) dans 20 ml de THF. On maintient 24 h sous agitation, reprend au pentane et hydrolyse avec une solution aqueuse de NH_4Cl . Après traitements habituels, on distille 5.66 g de IIIc. Rdt. 50%. Eb. 103°C/10 mmHg.

Méthode B: On traite 2.0 g (7.5 mmol) du dichloré IIIe dans 10 ml d'éther par un excès de MeMgI (préparé à partir de 0.6 g (25 mmol) de magnésium en copeaux et 3.0 g (21 mmol) de MeI dans 10 ml d'éther). On maintient 12 h au reflux du solvant, et, après traitements habituels, distille 1.50 g de IIIc. Rdt. 89%. Eb. 103°C/10 mmHg. (trouvé: C, 63.77; H, 11.81. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ calc.: C, 63.63; H, 11.57%). IR: 2953, 2909, 2874, 1574 (C=C), 1458, 1415, 1397, 1248, 1144, 1095, 1002, 866, 842, 797, 734, 717 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.14 (s, 3H); 0.40–1.10 (m, 15H); 1.32 (m, 4H); 6.16 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : -2.30 (Me); 2.36 ($-\text{CH}_2-$); 7.51 (CH_3-); 20.63 (C^2); 20.92 (C^5); 141.09 (C^4); 141.64 (C^3). MS *m/e* (int. rel.): 226 (30) (M)⁺, 197 (100) ($M - \text{Et}$)⁺, 169 (61) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$)⁺, 141 (73) ($M - \text{Et} - \text{C}_4\text{H}_8$)⁺, 115 (8) (Et_3Si)⁺, 87 (17) (Et_2SiH)⁺, 59 (89) (Me_2SiH)⁺, 43 (49) (MeSi)⁺, 31 (28) (SiH_3)⁺, 29 (29) (C_2H_5)⁺, 27 (19) (C_2H_3)⁺.

5.8. Synthèse du 1,1-diméthyl 3-triéthylgermylsilacyclopent-3-ène (IIIId)

On traite 1.30 g (4.20 mmol) du produit dichloré IIIf par un excès de MeMgI (préparé à partir de 0.60 g (25 mmol) de magnésium en copeaux et 3.0 g (21 mmol) de MeI dans 10 ml d'éther). Après un reflux de 12 h et traitements habituels, on distille 1.0 g de IIIId. Rdt. 88%. Eb. 107°C/8 mmHg. (trouvé: C, 53.53; H, 10.0. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SiGe}$ calc.: C, 53.18; H, 9.67%). IR: 2952, 2905, 2871, 1578 (C=C), 1459, 1426, 1398, 1377, 1248, 1142, 1095, 1017, 987, 969, 947, 842, 795, 725, 698 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.15 (s, 3H); 0.50–1.12 (m, 15H); 1.34 (m, 4H); 5.99 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : -2.17 (Me); 3.76 ($-\text{CH}_2-$); 9.06 (CH_3-); 20.18 (C^2); 22.14 (C^5); 138.43 (C^4); 143.14 (C^3). MS *m/e* (int. rel.): 272 (4) (M)⁺, 243 (100) ($M - \text{Et}$)⁺, 215 (39) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$)⁺, 187 (18) ($M - \text{Et} - \text{C}_4\text{H}_8$)⁺, 159 (6) (Et_3Ge)⁺, 131 (5) (Et_2GeH)⁺, 103 (17) (EtGe)⁺, 59 (44) (Me_2SiH)⁺, 43 (21) (MeSi)⁺, 29 (22) (C_2H_5)⁺, 27 (25) (C_2H_3)⁺.

5.9. Synthèse du 4-chloro-1-trichlorosilyl-2-(triéthylsilyl)-but-2-ène (IVa) et 4-chloro-3-trichlorosilyl-2-(triéthylsilyl)-but-1-ène (Va)

Dans un ballon de 250 ml à 2 tubulures, muni d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl_2 , on introduit 60 mg

de Cu_2Cl_2 , 7.0 g (69 mmol) de Et_3N et 100 ml d'éther et, goutte à goutte, sous agitation magnétique, le mélange de Ia (13.6 g, 57 mmol), 7 ml de HSiCl_3 (69 mmol) dans 70 ml d'éther. On maintient l'agitation pendant 12 h à température ambiante, filtre sous atmosphère inerte et extrait le précipité au pentane. Après évaporation et distillation, on isole une fraction (15.6 g) correspondant au mélange de IVa et Va. Rdt. 81%. Eb. $83^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. (trouvé: C, 35.70; H, 6.10. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Si}_2$ calc.: C, 35.51; H, 5.96%). IR: 2956, 2911, 2876, 1602, 1458, 1416, 1378, 1338, 1251, 1082, 1005, 979, 784, 716 cm^{-1} .

IVa: RMN ^1H δ : 0.61–1.06 (m, 15H); 2.58 (d, $^4J(\text{H}^4\text{H}^3) = ^4J(\text{H}^5\text{H}^3) = 1.2$ Hz, 2H, H^4 , H^5); 4.12 (d, $^3J(\text{H}^1\text{H}^3) = ^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 7.2$ Hz, 2H, H^1 , H^2); 6.04 (tt, $^3J(\text{H}^3\text{H}^1) = ^3J(\text{H}^3\text{H}^2) = 7.2$ Hz; $^4J(\text{H}^3\text{H}^4) = ^4J(\text{H}^3\text{H}^5) = 1.2$ Hz, 1H, H^3). RMN ^{13}C δ : 3.03 ($-\text{CH}_2-$); 7.26 (CH_3-); 27.89 (C^1); 40.25 (C^4); 133.99 (C^2); 138.77 (C^3). MS m/e (int. rel.): 309 (5) ($M - \text{Et}$) $^+$, 281 (4) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$) $^+$, 215 (2) ($M - \text{Et}_2\text{SiCl}$) $^+$, 121 (100) (Et_2SiCl) $^+$, 93 (33) (HSiEtCl) $^+$, 59 (12) (H_2SiEt) $^+$, 29 (12) (C_2H_5) $^+$, 27 (11) (C_2H_3) $^+$.

Va: RMN ^1H δ : 0.61–1.06 (m, 15H); 2.80 (ddt, $^4J(\text{H}^3\text{H}^1) = ^4J(\text{H}^3\text{H}^2) = 0.6$ Hz; $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = ^3J(\text{H}^3\text{H}^5) = 6.2$ Hz, 1H, H^3); 3.86 (dd, $J(\text{H}^5\text{H}^4) = 11.0$, $^3J(\text{H}^5\text{H}^3) = 6.2$ Hz, 1H, H^5); 3.88 (dd, $J(\text{H}^4\text{H}^5) = 11.0$, $^3J(\text{H}^4\text{H}^3) = 6.2$ Hz, 1H, H^4); 5.75 (dd, $J(\text{H}^2\text{H}^1) \# J(\text{H}^2\text{H}^3) = 0.6$ Hz, 1H, H^2); 6.04 (dd, $J(\text{H}^1\text{H}^2) \# J(\text{H}^1\text{H}^3) = 0.6$ Hz, 1H, H^1). RMN ^{13}C δ : 3.03 ($-\text{CH}_2-$); 7.26 (CH_3-); 42.29 (C^3); 44.67 (C^4); 130.50 (C^1); 138.00 (C^2). MS m/e (int. rel.): 309 (1) ($M - \text{Et}$) $^+$, 281 (21) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$) $^+$, 255 (1) ($M - \text{Et} - \text{C}_4\text{H}_8$) $^+$, 217 (1) ($M - \text{Et}_2\text{SiCl}$) $^+$, 151 (6) ($\text{C}_4\text{H}_5\text{SiCl}_2$) $^+$, 121 (100) (Et_2SiCl) $^+$, 115 (15) (Et_3Si) $^+$, 93 (39) (HSiEtCl) $^+$, 59 (15) (H_2SiEt) $^+$, 29 (7) (C_2H_5) $^+$, 27 (6) (C_2H_3) $^+$.

5.10. Synthèse du 4-chloro-1-trichlorosilyl-2-(triéthylgermyl)-but-2-ène (IVb) et 4-chloro-3-trichlorosilyl-2-(triéthylgermyl)-but-1-ène (Vb)

Comme précédemment, on met à réagir 5.4 g (19 mmol) de Ib, 3 ml (30 mmol) de HSiCl_3 dans 25 ml d'éther et 2.56 g (25 mmol) Et_3N , 20 mg Cu_2Cl_2 , dans 25 ml d'éther et distille 4.70 g du mélange IVb et Vb. Rdt. 65%. Eb. $101^\circ\text{C}/0.01$ mmHg. (trouvé: C, 31.10; H, 5.28. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{SiGe}$ calc.: C, 31.38; H, 5.27%). IR: 2954, 2906, 2872, 2828, 1614, 1461, 1427, 1398, 1379, 1250, 1141, 1081, 1022, 969, 926, 856, 782, 739, 670, $630, 578\text{ cm}^{-1}$.

IVb: RMN ^1H δ : 0.76–1.16 (m, 15H); 2.64 (d, $^4J(\text{H}^4\text{H}^3) = ^4J(\text{H}^5\text{H}^3) = 1.2$ Hz, 2H, H^4 , H^5); 4.11 (d, $^3J(\text{H}^1\text{H}^3) = ^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 7.3$ Hz, 2H, H^1 , H^2); 5.91 (tt, $^3J(\text{H}^3\text{H}^1) = ^3J(\text{H}^3\text{H}^2) = 7.3$ Hz; $^4J(\text{H}^3\text{H}^4) = ^4J(\text{H}^3\text{H}^5) = 1.2$ Hz, 1H, H^3). RMN ^{13}C δ : 4.43 ($-\text{CH}_2-$); 8.76

(CH_3-); 28.97 (C^1), 39.93 (C^4); 136.25 (C^2); 136.75 (C^3). MS m/e (int. rel.): 353 (27) ($M - \text{Et}$) $^+$, 323 (3) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$) $^+$, 217 (8) ($M - \text{Et}_2\text{GeCl}$) $^+$, 167 (100) (Et_2GeCl) $^+$, 133 (28) (Et_2GeH) $^+$, 103 (24) (EtGe) $^+$, 75 (11) (HGe) $^+$, 53 (24) (C_4H_5) $^+$, 29 (78) (C_2H_5) $^+$, 27 (86) (C_2H_3) $^+$, 26 (10) (C_2H_2) $^+$.

Vb: RMN ^1H δ : 0.76–1.16 (m, 15H); 2.84 (ddt, $^4J(\text{H}^3\text{H}^1) = ^4J(\text{H}^3\text{H}^2) = 0.6$ Hz; $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = ^3J(\text{H}^3\text{H}^5) = 5.9$ Hz, 1H, H^3); 3.87 (dd, $J(\text{H}^5\text{H}^4) = 11.0$, $^3J(\text{H}^5\text{H}^3) = 5.9$ Hz, 1H, H^5); 3.90 (dd, $J(\text{H}^4\text{H}^5) = 11.0$, $^3J(\text{H}^4\text{H}^3) = 5.9$ Hz, 1H, H^4); 5.61 (dd, $J(\text{H}^2\text{H}^1) \# ^4J(\text{H}^2\text{H}^3) = 0.6$ Hz, 1H, H^2); 5.99 ($J(\text{H}^1\text{H}^2) \# ^4J(\text{H}^1\text{H}^3) = 0.6$ Hz, 1H, H^1). RMN ^{13}C δ : 4.36 ($-\text{CH}_2-$); 8.76 (CH_3-); 43.97 (C^3); 44.38 (C^4); 128.30 (C^1); 145.38 (C^2). MS m/e (int. rel.): 353 (3) ($M - \text{Et}$) $^+$, 325 (8) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$) $^+$, 167 (100) (Et_2GeCl) $^+$, 133 (27) (Et_2GeH) $^+$, 103 (14) (EtGe) $^+$, 75 (5) (HGe) $^+$, 53 (10) (C_4H_5) $^+$, 29 (38) (C_2H_5) $^+$, 27 (40) (C_2H_3) $^+$.

5.11. Synthèse du 1,1-dichloro 3-triéthylsilyl-1-silacyclo-pent-3-ène (IIIe)

Dans un ballon de 250 ml à deux tubulures, muni d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl_2 , on introduit 3.0 g (123 mmol) de magnésium en poudre en suspension dans 20 ml d'éther. On refroidit à 0°C et introduit goutte à goutte la solution étherée de IVa 15.3 g (45 mmol) et 0.8 g de 1,2-dibromoéthane. Le mélange est ensuite porté au reflux pendant 48 h. Après filtration et extraction du précipité à l'éther, on évapore puis distille 10.4 g de IIIe. Rdt. 86%. Eb. $62^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. (trouvé: C, 45.20; H, 7.94. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Si}$ calc.: C, 44.93; H, 7.54%). IR: 3009, 2954, 2910, 2875, 1570 ($\text{C}=\text{C}$), 1458, 1416, 1387, 1237, 1146, 1089, 1001, 831, 717, 668 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.55–1.07 (m, 15H); 1.87 (m, 4H); 6.24 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : 2.54 ($-\text{CH}_2-$); 7.34 (CH_3-); 23.92 (C^1); 24.75 (C^4); 138.14 (C^3); 141.38 (C^2). MS m/e (int. rel.): 266 (5) (M) $^+$, 237 (66) ($M - \text{Et}$) $^+$, 209 (63) ($M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$) $^+$, 181 (40) ($M - \text{Et} - \text{C}_4\text{H}_8$) $^+$, 59 (47) (EtSiH_2) $^+$, 58 (19) (EtSiH) $^+$, 57 (37) (EtSiH) $^+$, 43 (31) (C_3H_7) $^+$, 29 (94) (C_2H_5) $^+$, 27 (100) (C_2H_3) $^+$.

5.12. Synthèse du 1,1-dichloro 3-triéthylgermyl-1-silacyclo-pent-3-ène (III f)

A partir de 1.0 g (41 mmol) en suspension dans 10 ml d'éther, 4.3 g (11 mmol) de IVb et 0.2 g de 1,2-dibromoéthane dans 30 ml d'éther, on isole par distillation 2.53 g du produit III f. Rdt. 72%. Eb. $72^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. (trouvé: C, 38.49; H, 6.65. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{SiGe}$ calc.: C, 38.52; H, 6.46%). IR: 3007, 2953, 2906, 2872, 2827, 1574 ($\text{C}=\text{C}$), 1461, 1426, 1388, 1231, 1146, 1089, 1021, 986, 970, 908, 829, 753, 736, 724, 704 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.75–1.17 (m, 15H); 1.89 (m, 4H); 6.10 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : 3.62 ($-\text{CH}_2-$); 8.93 (CH_3-); 23.68 (C^1); 25.86 (C^4); 135.83 (C^3); 142.86 (C^2). MS m/e (int. rel.): 312 (2) (M) $^+$, 283 (58) ($M - \text{Et}$) $^+$, 255 (50) ($M -$

Et - C₂H₄)⁺, 227 (31) (M - Et - C₄H₈)⁺, 185 (5) (M - EtSiCl₂)⁺, 101 (34) (EtGe)⁺, 63 (22) (ClSi)⁺, 53 (23) (C₄H₅)⁺, 29 (86) (C₂H₅)⁺, 27 (100) (C₂H₃)⁺.

Bibliographie

- 1 (a) E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova et S.A. Bashkirova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 205 (1972) 868; (b) W.H. Atwell et D.R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3438; (c) J. Dunoguès, R. Calas, J. Dedier et F. Piscioti, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 51; (d) G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 1553; (e) D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975; (f) T. Araki, D. Terunuma, T. Sato, N. Nagai, M. Furuichi et S. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 2725; (g) P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1966) 327; (h) P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 619; (i) G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 4 (1974) 133; (j) J. Dunoguès, B. Arréguy, C. Biran, R. Calas et F. Piscioti, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 119; (k) W.J. Richter, *Synthesis*, 12 (1982) 1102; (l) W.J. Richter, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 45; (m) G. Manuel, G. Bertrand, P. Mazerolles et J. Ancelle, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 311; (n) J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, J.P. Beteille et P. Dufour, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 17 (1987) 783; (o) G. Manuel et W.P. Weber, dans R.B. King et J.J. Eisch (eds.), *Organometallic Syntheses*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 4, 1988) p. 477; (p) R.F. Horvath et T.H. Chan, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 4489; (q) S. Zhang et R.T. Conlin, *ibid.*, 113 (1991) 4272; (r) J. Ohshita et M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 157; (s) Y.T. Park, G. Manuel, R. Bau, D. Zhao et W.P. Weber, *Organometallics*, 10 (1991) 1586; (t) R. Damrauer, R. Simon, A. Laporterie, G. Manuel, Y.T. Park et W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 7; (u) X. Liao, Y.H. Ko, G. Manuel et W.P. Weber, *Polym. Bull.*, 25 (1991) 63; (v) S.J. Sargeant, S.Q. Zhou, G. Manuel et W.P. Weber, *Macromolecules*, 25 (1992) 2832; (w) D. Lei, Y.S. Chen, B.H. Boo, J. Frueh, D.L. Svoboda et P.P. Gaspar, *Organometallics*, 11 (1992) 559.
- 2 G.K. Henry, R. Shinimoto, Q. Zhou et W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 3.
- 2 E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova et S.A. Bashkirova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 205 (1972) 868.
- 4 (a) G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 5; (b) G. Manuel, P. Mazerolles et J.M. Darbon, *ibid.*, 59 (1973) C7; (c) G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *ibid.*, 61 (1973) 147; (d) G. Manuel, G. Cauquy et P. Mazerolles, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 4 (1974) 143; (e) G. Manuel, P. Mazerolles et J. Gril, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 335; (f) M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès et R. Calas, *ibid.*, 97 (1975) 31.
- 5 R. Boukherroub, G. Manuel et W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) 37.
- 6 (a) F. Sato, H. Ushiyama et A.K. Samaddar, *Chem. Ind. (London)*, (1984) 743; (b) D.G. Batt et B. Ganem, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1978) 3323.
- 7 G. Manuel et P. Mazerolles dans R.B. King et J.J. Eisch (eds.), *Organometallic Syntheses*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 3, 1986, p. 552.
- 8 (a) M. Massol, J. Satgé et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 262 (1966) 1806; (b) M. Massol, J. Satgé et M. Lesbre, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 25.
- 9 H.J. Campbell-Ferguson et E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 706.
- 10 R.A. Benkeser, K.M. Foley, J.B. Grutzner et W.E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 697.
- 11 S.C. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 699.