

SYNTHÈSES ET RÉACTIVITÉS COMPARÉES DE SILA- ET GERMACYCLOPENTANES FONCTIONNELLEMENT β -SUBSTITUÉS

GEORGES MANUEL, PIERRE MAZEROLLES, MICHEL LESBRE et JEAN-PIERRE PRADEL
Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 10 mars 1973)

SUMMARY

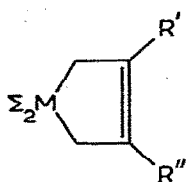
The synthesis and the chemical reactivity of 1-sila- and 1-germa-3-cyclopentènes (I), 6-oxa-3-sila and -3-germabicyclo[3.1.0.]hexanes (II) and 1-sila- and 1-germa-3-cyclopentanol (III) are closely dependent upon the heteroatom M and its Σ substituents. Thus, bromine adds to ethylenic cycles (I) (3,4-dibromo-1-sila- and -1-germacyclopentanes stable for M=Si, Σ =Me, Ph and M=Ge, Σ =Br, Ph are so obtained) and gives simultaneously ring opening reactions for M=Ge, Σ =Ph, Me. In the same way, concentrated halogen hydrides react on epoxides (II) and lead to cyclic halohydrins, stable for M=Si, Σ =Ph and to linear products of β -decomposition for M=Si, Ge; Σ =Me. 1-Oxa-2,2-diphenyl-2-sila- and -2-germacyclopentanes (IV) are synthesised by oxidation of alcohols (III). Interpretation of experimental results accounts for different chemical behaviour of isologous Σ -alkyl-, aryl- and halo-silicon and -germanium compounds.

RÉSUMÉ

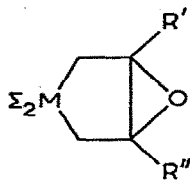
La synthèse et la réactivité chimique des 1-sila- et 1-germa-3-cyclopentènes (I), des 6-oxa-3-sila- et -3-germabicyclo[3.1.0.]hexanes (II) et des 1-sila- et 1-germa-3-cyclopentanol (III) sont sous l'étroite dépendance de l'hétéroatome M et de ses substituants Σ . Ainsi, dans l'action du brome sur les cycles insaturés (I), on observe des réactions d'addition (conduisant aux 3,4-dibromo-1-sila- et -1-germacyclopentanes stables pour M=Si, Σ =Me, Ph et M=Ge, Σ =Br, Ph) accompagnées de réactions d'ouverture de cycle pour M=Ge, Σ =Ph, Me. De même, les hydracides concentrés réagissent sur les époxydes (II) en donnant des halohydrines cycliques, stables pour M=Si, Σ =Ph et des produits linéaires de β -décomposition pour M=Si, Ge; Σ =Me. L'oxydation des alcools (III) permet d'accéder aux 1-oxa-2,2-diphényl-2-sila- et -2-germacyclopentanes (IV). L'interprétation des résultats expérimentaux rend compte des différences de comportement chimique des composés isologues du silicium et du germanium, Σ alkylés, arylés ou halogénés.

INTRODUCTION

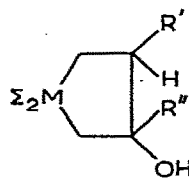
Nous avons poursuivi l'étude¹⁻³ des cycles insaturés (I), des époxydes (II) et des cyclanols (III):



(I)



(II)



(III)

[M=Si, Ge; R' ou R''=H, Me]

en recherchant dans quelle mesure la réactivité chimique de ces composés cycliques dépendait de l'hétéroatome M et de ses substituants Σ . Nous exposerons les méthodes de synthèse de nouveaux composés cycléniques (I) Σ alkylés, arylés, alkoxylés ou halogénés, des époxydes (II) et des alcools (III) correspondants. Nous décrirons ensuite quelques unes des réactions caractéristiques de ces différents classes de composés: réactions d'addition, d'ouverture de cycle, de métallotropie et proposerons une interprétation des résultats expérimentaux observés.

A. SYNTHÈSE

1. 1-Sila- et 1-germa-3-cyclopentènes (I)

Nous avons utilisé la méthode de Nefedov et Manakov⁴ et de Weyenberg⁵ pour synthétiser les 1-sila-3-cyclopentènes de structure (I) avec M=Si, Σ =Me, R' et R''=H ou Me et vérifié que pour Σ =Ph, cette technique ne conduisait qu'à des polymères $(\text{Ph}_2\text{Si})_n$. Les cycles diphenylés du silicium ont été préparés selon la méthode de Calas *et al.*⁶.

TABLEAU I

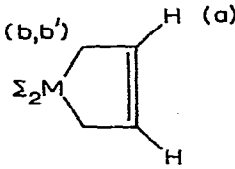
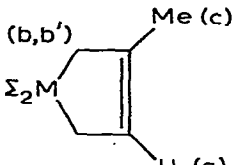
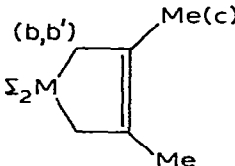
1-GERMA-3-CYCLOPENTÈNES



No.	Σ	R'	R''	Rdt. (%)	Éb(°C/mm)	n_D^{20}	C (%)		H (%)		X (%)	
							Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.
1	Me	H	Me	75	139/740	1.4740	49.51	49.23	8.23	8.25		
2	Ph	H	H	89	121/0.25	1.6073	68.87	68.41	5.77	5.74		
3	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	H	H	83	127/0.05	1.5750	61.14	60.45	4.41	4.45	11.92	11.9
4	<i>m</i> -FC ₆ H ₄	H	H	88	128/0.05	1.5769	60.41	60.45	4.19	4.45	11.98	11.9
5	MeO	H	H	45	64/20	1.4687	38.34	38.18	6.41	6.41		
6	MeO	H	Me	76	89/18	1.4695	41.30	41.46	6.99	6.96		
7	MeO	Me	Me	65	102/18	1.4747	42.10	44.32	7.37	7.44		
8	Cl	Me	Me	76	120/26	1.5178	31.53	31.93	4.53	4.47	31.80	31.4
9	Br	H	Me	82	66/0.2	1.5760	19.58	19.98	2.72	2.68	54.34	53.1
10	Br	Me	Me	86	77/0.1	1.5703	22.74	22.91	3.25	3.20	52.49	50.8

TABLEAU 2

DONNÉES SPECTRALES DE 1-SILA- ET 1-GERMA-3-CYCLOPENTÈNES

	Σ	M	RMN ($\delta \times 10^{-6}$, TMS, CCl_4)				IR ($\nu \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) $\nu(C=C)$	Réf.
			δ_a	$\delta_{bb'}$	δ_c	δ_x		
	H	Si	5.80	1.38		3.87	1620	51, 53
	Me	Si	5.77	1.25		0.15	1610 F	5, 6
	Ph	Si	5.95	1.78		7.1-7.6	1610 F	6
	F	Si	5.94	1.33			1610	50
	Cl	Si	5.95	1.82			1610	51
	Me	Ge	5.86	1.44		0.32	1610 F	2, 52
	Et	Ge	5.98	1.45		0.8-1.2	1610 F	2
	t-Bu	Ge	6.05				1610 F	
	Ph	Ge	6.05	1.91		7.1-7.6	1610 F	2
	<i>p</i> - FC_6H_4	Ge	6.07	1.95		6.7-7.7	1610 F	
	<i>m</i> - FC_6H_4	Ge	6.07	1.90		6.7-7.6	1610 F	
	MeO	Ge	6.03	1.53		3.55	1603 F	
	Cl	Ge	6.18	2.15			1609 F	52, 54
	Br	Ge	6.10	2.40			1606 F	55, 56
I	Ge	5.90	2.87			1602 F	8	
	Me	Si	5.43	1.2-1.4	1.73	0.15	1640 m	5
	Ph	Si	5.60	1.6-1.8	1.81	7.0-7.8	1640 m	
	Me	Ge	5.52	1.3-1.6	1.75	0.33	1637 m	2, 52
	Et	Ge	5.52	1.2-1.5	1.75	0.8-1.2	1635 m	2, 7
	MeO	Ge	5.72	1.4-1.7	1.83	3.57		2
	Br	Ge	5.73	2.3-2.5	1.90		1630 m	2, 7
	I	Ge	5.50	2.8-2.9	1.90		1625 F	2, 7
	Me	Si	1.30	1.68	0.15		1645 f	5, 6
	Ph	Si	1.80	1.80	7.1-7.6		1640 f	6
	Me	Ge	1.47	1.66	0.28		1642 f	2, 7
	Et	Ge	1.45	1.65	0.8-1.2		1642 f	2, 7
	Ph	Ge	1.98	1.72	7.1-7.6		1640 f	2, 7
	MeO	Ge	1.60	1.78	3.55		1645 f	2
	Cl	Ge	2.18	1.82			1640 f	2, 7
	Br	Ge	2.46	1.80			1640 f	2
	I	Ge	2.92	1.78			1640 m	2, 7

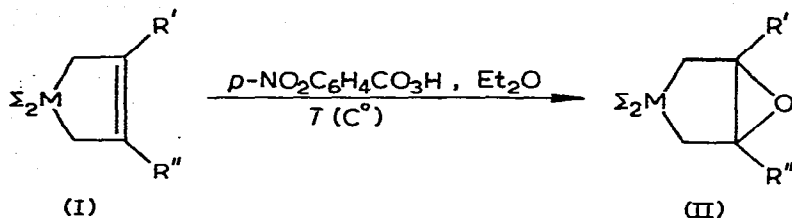
La méthode générale d'obtention des 1-germa-3-cyclopentènes (I), ($M = Ge$)^{7,8} a été étendue aux dérivés arylés, méthoxylés et halogénés (Tableau 1). Les caractéristiques spectrales (IR, RMN) des cycles (I) sont regroupées dans le Tableau 2.

2. 6-Oxa-3-sila- et -3-germabicyclo[3.1.0]hexanes (II)

La méthode de synthèse des époxydes (II)⁹, réalisée selon¹⁰, a été étendue aux dérivés Σ halogénés et arylés. Toutefois, dans ce dernier cas, la réaction ne se produit qu'à 30°. Notons qu'à cette température, les cycles (I) alkylés ou halogénés ne conduisent qu'à des produits de décomposition (Tableau 3).

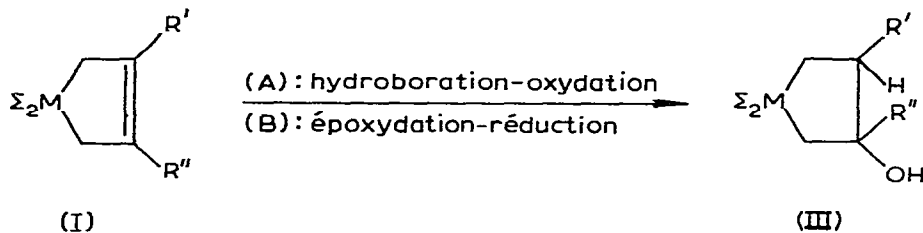
La réaction d'époxydation est donc très sensible à la température et à la nature des substituants Σ mais semble indépendante de l'hétéroatome M et des sub-

TABLEAU 3. 6-OXA-3-SILA- ET -3-GERMABICYCLO[3.1.0]HEXANES:



No.	Σ	M	R'	R''	T (°C)	Rdt. (%)	Éb (°C/mm)	n_D^{20}	d_4^{20}	C (%)		H (%)	
										Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.
11	Ph	Si	H	H	30	95	F 81			75.99	76.14	6.38	6.39
12	Ph	Si	H	Me	30	60	146/0.2	1.5847	1.0977	76.47	76.64	6.96	6.81
13	Ph	Si	Me	Me	30	88	F 76			77.24	77.09	7.26	7.19
14	Me	Ge	H	H	-15	87	54/17	1.4776	1.2474	43.04	41.71	7.13	7.0
15	Me	Ge	H	Me	-15	89	59/17	1.4672	1.1888	44.99	45.01	7.55	7.56
16	Me	Ge	Me	Me	-15	85	70/17	1.4653		47.86	47.85	7.98	8.03
17	Et	Ge	H	H	-15	86	88/17	1.4839	1.2001	48.04	47.85	8.11	8.03
18	Et	Ge	H	Me	-15	84	94/18	1.4751	1.1473	50.81	50.31	8.46	8.45
19	Et	Ge	Me	Me	-15	84	61/1.1	1.4715	1.1144	52.67	52.48	8.91	8.81
20	Ph	Ge	H	H	30	89	F 76			64.67	64.73	5.33	5.43
21	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	Ge	H	H	30	93	F 51			57.89	57.73	4.34	4.24
22	Cl	Ge	Me	Me	-15	80	F 65			29.69	29.82	4.37	4.17

TABLEAU 4. 1-SILA- ET 1-GERMA-3-CYCLOPENTANOLS



No.	Σ	M	R'	R''	Méthode	Rdt. (%)	Éb. (°C/mm)	n_D^{20}	d_4^{20}	C (%)		H (%)	
										Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.
23	Ph	Si	H	H	(A)	93	154/0.2	1.6010		75.38	75.54	7.28	7.13
24	Ph	Si	Me	H	(A)	80	150/0.1 ^a			76.00	76.07	7.64	7.51
25	Ph	Si	Me	Me	(A)	82	F 95			76.37	76.54	7.92	7.85
26	Me	Ge	H	H	(A)-(B)	63-80	181/749	1.4868	1.2121	41.82	41.23	8.14	8.07
27	Me	Ge	Me	H	(A) ^b	83	84/13	1.4814	1.1796	44.59	44.53	8.52	8.54
28	Me	Ge	Me	H	(B)	95	78/15	1.4833	1.1846	44.57	44.53	8.59	8.54
29	Me	Ge	Me	Me	(A) ^c	80	95/23	1.4818	1.1555	47.32	47.37	8.88	8.95
30	Me	Ge	Me	Me	(B) ^b	93	79/15	1.4805		47.53	47.37	9.19	8.95
31	Ph	Ge	H	H	(A)	76	145/0.1	1.6105		64.40	64.29	6.04	6.07

^a F35°; ^b Alcool *trans*; ^c Alcool *cis*.

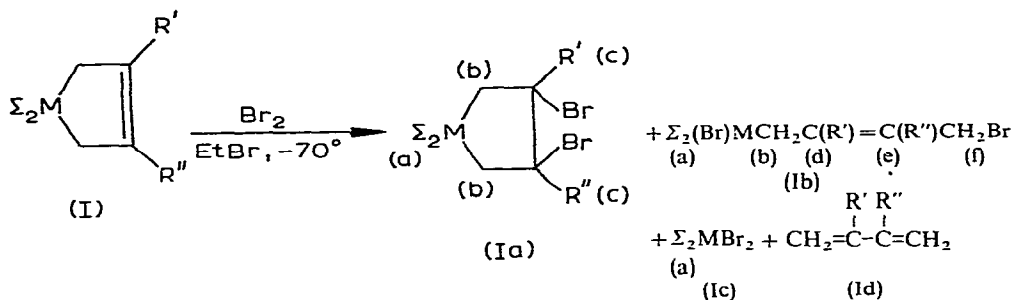
stituants R' ou R''. Ces cycles (II) présentent en spectroscopie IR les bandes caractéristiques des époxydes^{11,12} à 3000, 1250, 900 et 800 cm^{-1} . Dans le cas des substituants Σ arylés, la bande à 3000 cm^{-1} est masquée par les bandes d'élongation des noyaux phényles. En spectrographie de RMN, les protons tertiaires du pont époxyde donnent des signaux caractéristiques à champ faible^{2,3}, entre 3.0 et 3.5 $\cdot 10^{-6}$.

3. 1-Sila- et 1-germa-3-cyclopentanols (III)

Nous avons complété la série des sila- et germacyclopentanols^{3,8,9} en synthétisant les alcools méthylés et arylés figurant au Tableau 4. La méthode d'hydroboration-oxydation¹³ des structures cycléniques (I) est applicable pour $M = \text{Si}, \text{Ge}$; $\Sigma = \text{Me}, \text{Ph}$ et R', R'' = H ou Me et conduit aux cyclanols résultant de l'addition *cis* anti-Markovnikoff du diborane. La réduction des époxydes (II) par LiAlH_4 au reflux

TABLEAU 5

ACTION DU BROME SUR LES 1-SILA- ET 1-GERMA-3-CYCLOPENTENES



Σ	M	R'	R''	Composés formés (%)			Déplacements chimiques: $\delta \times 10^{-6}$ (TMS, CCl_4)					Attribution des signaux de RMN
				(Ia)	(Ib)	(Ic)	δ_a	δ_b	δ_c	$\delta_{d,e}$	δ_f	
Me	Si	H	H	100	0	0	0.33 ^f	1.1-2.1	4.6-4.9			(Ia)
Ph	Si	H	H	100	0	0	7.1-7.7	1.4-2.5	4.5-4.9			(Ia)
Ph	Si	Me	Me	100	0	0	7.1-7.7	2.32 ^f	2.22 ^f			(Ia)
Me ^a	Ge	H	H	25	60	15	0.50 ^f	1.3-1.9	4.8-5.0			(Ia)
Me ^b	Ge	H	H	25	45	30	0.82 ^f	2.1-2.3		5.6-5.9	3.9-4.1	(Ib)
Me ^c	Ge	H	H	25	15	60	1.45 ^f					(Ic)
Me ^d	Ge	H	H	5	0	95						(Ic)
Ph	Ge	H	H	65	35	0	{ 7.2-7.7	1.7-2.3	4.7-5.0			(Ia)
							{ 7.2-7.7	2.3-2.6		5.5-5.8	3.6-3.8	(Ib)
<i>p</i> - FC_6H_4	Ge	H	H	90	10	0	{ 6.8-7.7	1.6-2.4	4.8-5.1			(Ia)
							{ 6.8-7.7	2.4-2.6		5.6-5.9	3.7-3.9	(Ib)
<i>m</i> - FC_6H_4	Ge	H	H	90	10	0	{ 6.7-7.6	1.7-2.4	4.8-5.1			(Ia)
							{ 6.7-7.6	2.4-2.6		5.4-5.8	3.7-3.9	(Ib)
Br	Ge	H	H	100	0	0		2.3-3.0	4.8-5.1			(Ia) ^e
Br	Ge	H	Me	100	0	0		2.4-3.3	{ 4.9-5.1(H)			(Ia)
									{ 2.18 ^f (Me)			(Ia)
Br	Ge	Me	Me	100	0	0		2.77 ^f	2.18 ^f			(Ia)

^a Spectre RMN effectué 2 h après évaporation de EtBr à 20° (voir Fig. 2). ^b Après 3 jours. ^c Après 10 jours. ^d Après chauffage de 2 h à 100°. ^e Réfs. 2, 57. ^f Singulet.

de Et_2O conduit également aux cyclanols (III) à condition que les substituants Σ liés à l'hétéroatome M soient des groupes alkylés. En série Σ arylée, la réduction par LiAlH_4 au reflux de Et_2O ou de $i\text{-Pr}_2\text{O}$ n'a pas été observée. Des réactions de décomposition interviennent à plus haute température ($n\text{-Bu}_2\text{O}$).

B. RÉACTIVITÉ

1. Action du brome sur les 1-sila- et 1-germa-3-cyclopentènes

La réaction des halogènes sur les composés éthyléniques linéaires du silicium et du germanium est particulièrement sensible à la position de l'insaturation par rapport à l'hétéroatome¹⁴, à la nature des substituants de l'hétéroatome, au type d'halogène choisi et aux conditions expérimentales (mises au point^{15,16}, en série siliciée,¹⁷ en série germaniée). Le facteur solvant est particulièrement important dans l'action du brome sur les dérivés allyliques du silicium^{18,19}. Nous avons étudié l'action du brome sur les cycles éthyléniques (I) dans le bromure d'éthyle à -70° et suivi la réaction par voie spectrale (RMN et IR), après évaporation du solvant à 20° sous pression réduite. Les résultats sont groupés dans le Tableau 5. De l'examen de ce tableau, nous formulons les remarques suivantes. (a) Le composé d'addition du type (Ia) se forme quantitativement dans les conditions expérimentales indiquées pour $\text{M}=\text{Si}$, $\Sigma=\text{Me}$, Ph et $\text{M}=\text{Ge}$, $\Sigma=\text{Br}$ (Fig. 1). (b) Pour $\text{M}=\text{Ge}$, la réaction étudiée conduit au seul produit d'addition (Ia) pour $\Sigma=\text{Br}$ et aux composés (Ia) et (Ib) pour $\Sigma=\text{Ph}$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, $m\text{-FC}_6\text{H}_4$. Le composé (Ib) résulte de la coupure par le brome d'une liaison $\text{Ge}-\text{C}$ intracyclique du cycle (I). (c) Pour $\text{M}=\text{Ge}$, $\Sigma=\text{Me}$, apparaissent en outre les dérivés (Ic) et (Id). En RMN, l'intégration des pics à 0.50 , 0.82 et 1.45×10^{-6} permet d'évaluer les proportions respectives des composés (Ia), (Ib) et (Ic) (Fig. 2). (d) Les produits (Ic) et (Id) se forment aux dépens du seul dérivé (Ib) par une décomposition progressive à température ordinaire et à partir des composés (Ia) et (Ib) à plus haute température (100°). (e) Nous avons pu caractériser le diène (Id) qui reste en solution à 20° dans Me_2GeBr_2 , par ses signaux caractéristiques en résonance protonique. (f) Le pic unique observé pour les six protons H_a des composés (Ia) Σ méthylés du silicium et du germanium indique que le brome s'est fixé sur la double liaison éthylénique des

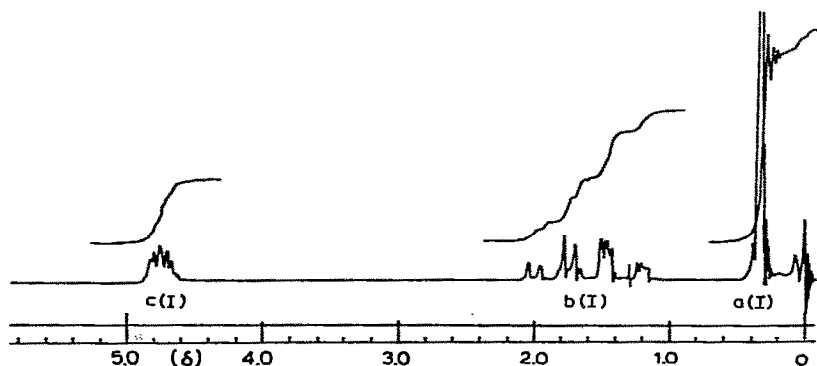


Fig. 1. Spectre de RMN du 1,1-diméthyl-3,4-dibromo-1-silacyclopentane après distillation. Les signaux a, b, c (I) correspondent au produit d'addition (Ia).

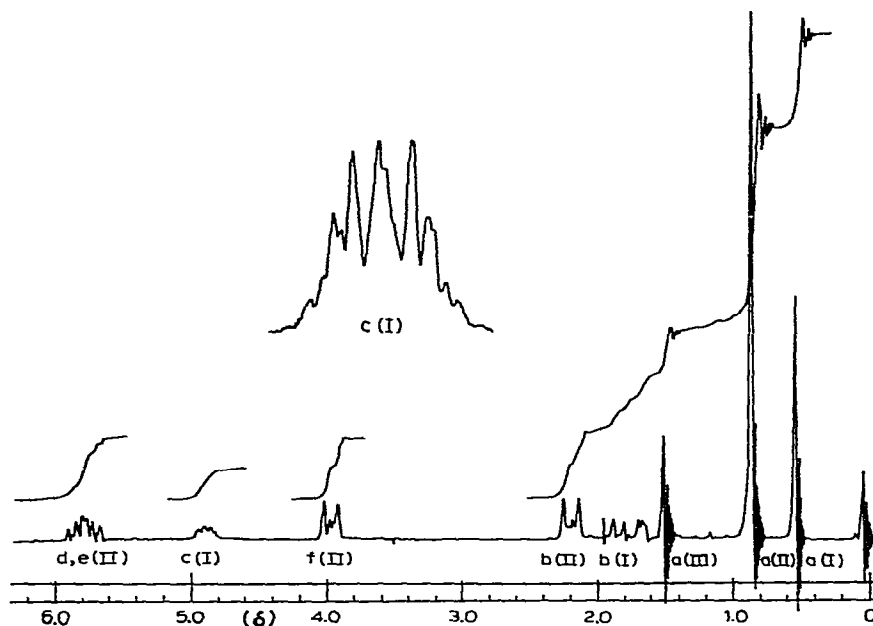


Fig. 2. Spectre du produit de la réaction $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 + \text{Br}_2$, conservé 2 h à 20° après évaporation du solvant sous pression réduite. Les signaux notés a,b,c(I) correspondent au produit d'addition (Ia); les signaux a,b,c,d,e,f(II) au produit d'ouverture (Ib) et le signal a (III) à Me_2GeBr_2 , selon les attributions du Tableau 5.

cycles (I) par une *trans*-addition. (g) Les spectres IR des dérivés (Ia) Σ méthylés présentent deux bandes d'absorption (ν à 2900 et 2960 cm^{-1} pour $M = \text{Si}$ et ν à 2910 et 2980 cm^{-1} pour $M = \text{Ge}$) dans la zone $4000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Les composés (Ib) sont caractérisés par une bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ intense à 1650 cm^{-1} . (h) Nous n'avons jamais décelé, dans les cas étudiés, la formation de composés des types $\Sigma_2(\text{Br})\text{MCH}_2\text{CR}'(\text{Br})\text{CR}''=\text{CH}_2$

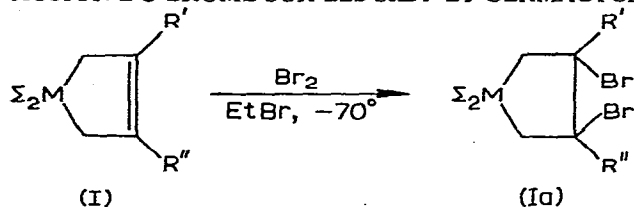
(mono β -décomposition du dérivé (Ia)), ou $\text{Br} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{M} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array}$ (clivage par le brome d'une

liaison $\text{M}-\Sigma$)²⁰. (i) Les conditions expérimentales jouent un rôle important sur la nature et la proportion des produits formés. Pour un solvant donné, les facteurs température et temps sont déterminants. Ainsi, la distillation et la chromatographie en phase vapeur peuvent provoquer des réactions rapides d'élimination ($M = \text{Ge}$, $\Sigma = \text{Me}$) et fausser l'interprétation des résultats⁷. (j) Le solvant CCl_4 favorise, à -20° , la réaction d'addition du brome au détriment de la réaction de coupure $\text{M}-\text{C}$ ($M = \text{Ge}$, $\Sigma = \text{Me}$). (k) Le 1,1-diméthyl-3,4-dibromosilacyclopentane présente une bonne stabilité thermique. Il peut être distillé sous pression réduite et maintenu plusieurs heures à 110° en tube scellé sans trace apparente de décomposition. Dans les mêmes conditions, le composé germanié isologue est totalement transformé en diméthyl dibromogermane et butadiène. (l) Les constantes physiques des dérivés (Ia), distillés ou recristallisés, figurent au Tableau 6.

Nous avons confirmé par voie chimique la structure de ces composés d'addition :

TABLEAU 6

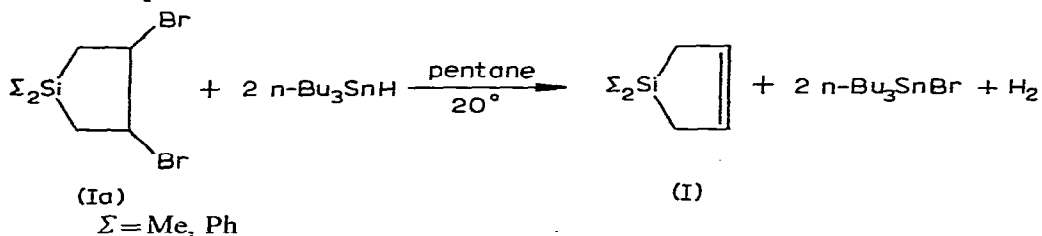
ACTION DU BROME SUR LES SILA- ET GERMACYCLOPENTÈNES



No.	Σ	M	R'	R''	Rdt. (%)	F (°C)	C (%)		H (%)		Br (%)	
							Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.
32	Me	Si	H	H	90	^b	26.28	26.49	4.43	4.45	58.94	58.75
33	Ph	Si	H	H	90	64	48.48	48.50	4.22	4.07	40.29	40.34
34	Ph	Si	Me	Me	75	78	51.67	50.96	4.65	4.75	35.13	37.67
35	Ph	Ge	H	H	^c	70	43.74	43.61	3.81	3.66	36.40	36.26
36	Br	Ge	H	H	89	73	10.86	10.76	1.36	1.36	71.89	71.62
37	Br	Ge	H	Me	89	^d	13.46	13.14	1.99	1.75	71.04	69.44
38	Br	Ge	Me	Me	88	126	15.34	15.19	2.24	2.12	67.48	67.38

^a Banc Kofler. ^b Éb. 42°/0.04 mm; n_D^{20} 1.5358. ^c Isolé à partir d'un mélange (Ia) + (Ib) (voir Tableau 5).
^d Éb 115°/0.2 mm; n_D^{20} 1.6283; d_4^{20} 2.4994.

les dérivés Σ alkylés ou arylés (Ia), traités par de la poudre de zinc activé dans le DMF redonnent, au terme d'une réaction exothermique, le cycle insaturé (I) silicié ou germanié. Leur réduction par LiAlH_4 dans Et_2O conduit également aux cycles (I). Une réaction comparable a été signalée en série acyclique par Trévoy et Brown²¹. De même, l'action de $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ sur les cycles (Ia) qui renferment deux atomes de brome en position vicinale a lieu selon :



conformément aux résultats observés en série carbonée²².

2. Comportement des époxydes (II) en milieu acide

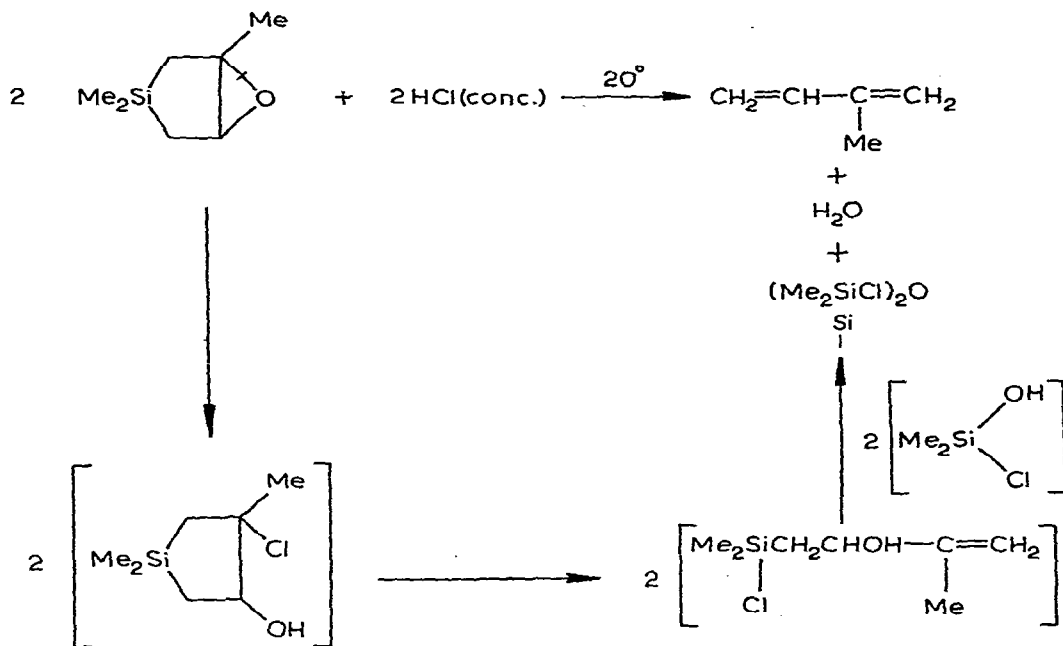
Nous avons étudié les produits résultant de l'action des hydracides sur les composés bicycliques (II) et observé des réactions différentielles suivant la nature de l'hétéroatome M et de ses substituants Σ .

(a) Cas du 6-oxa-1,3,3-triméthyl-3-silabicyclo[3.1.0]hexane*

L'acide chlorhydrique concentré, utilisé mole à mole, réagit sur cet époxyde

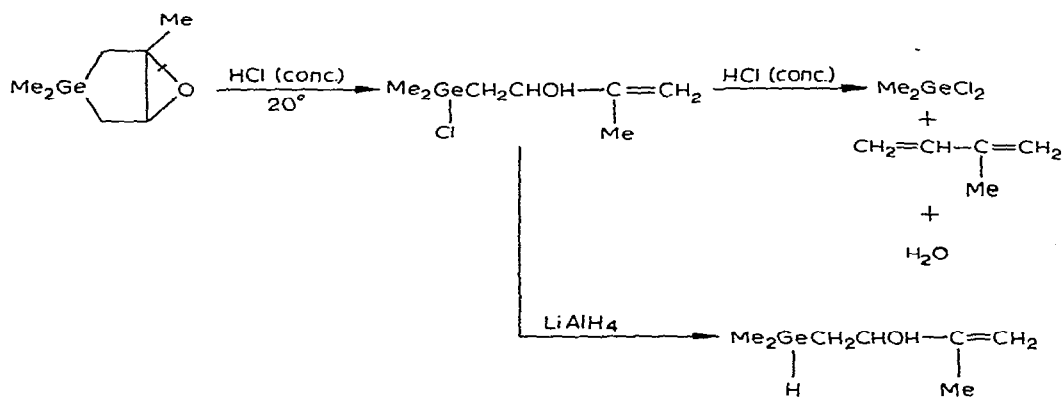
* Notons que cet époxyde conduit à un mélange de silacyclopentanolis secondaires et tertiaires dans l'action du méthanol à 50° (réf. 23).

silicié en donnant finalement du diméthylchlorosiloxane, de l'isoprène et de l'eau. Les réactions successives d'ouverture du pont époxyde et de β -décomposition qui sont proposées ci-dessous trouvent leur justification dans la suite de cette étude:



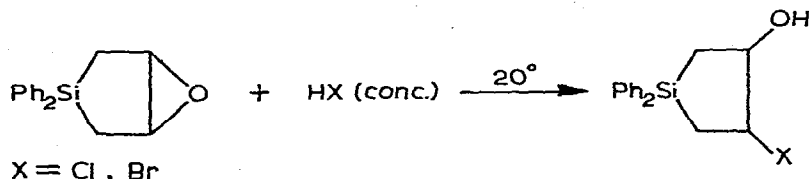
(b) Cas du 6-oxa-1,3,3-triméthyl-3-germabicyclo[3.1.0]hexane

L'acide chlorhydrique concentré réagit également sur l'époxyde isologue germanié. Dans ce cas, on peut caractériser, par ses propriétés spectrales et par voie chimique, l'alcool intermédiaire γ -éthylénique germanié:



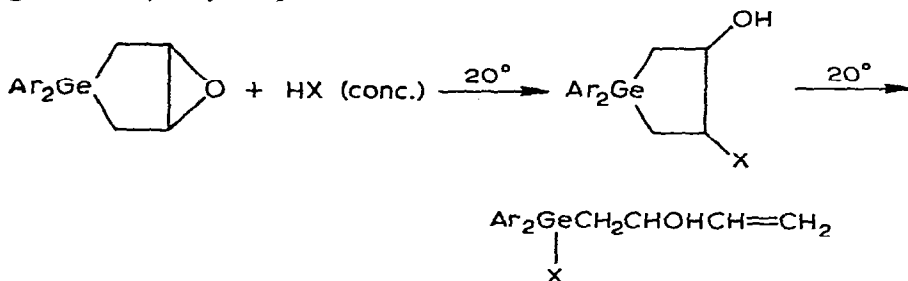
(c) Cas du 6-oxa-3,3-diphényl-3,3-silabicyclo[3.1.0]hexane

Les acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés conduisent, dans ce cas, à l'halohydrine cyclique correspondante, stable en présence d'un excès d'acide:



(d) Cas des 6-oxa-3,3-diaryl-3-germabicyclo[3.1.0]hexanes

Les halohydrines diarylées du germanium sont également obtenues par action des hydracides sur les époxydes correspondants; mais moins stables que leurs isologues siliciés, elles se décomposent progressivement dès la température ordinaire en alcools germaniés γ -éthyléniques:

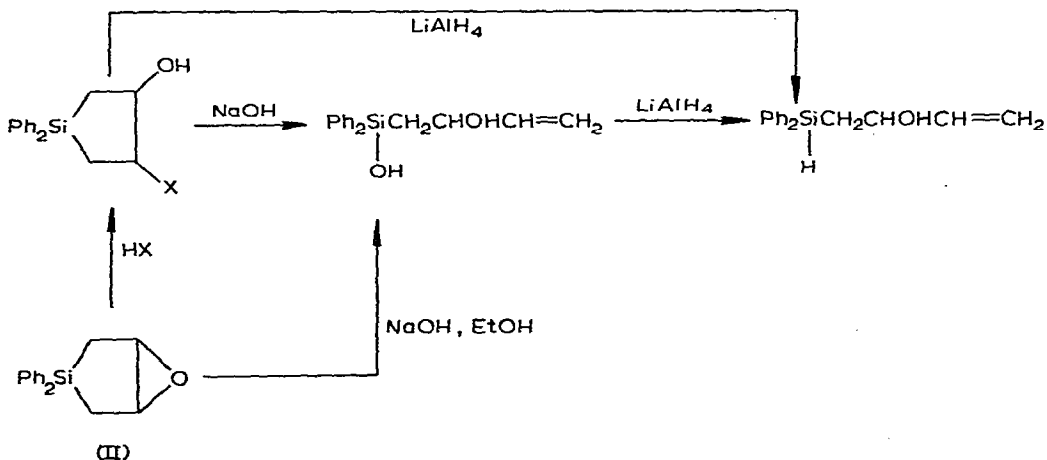


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Notons que la décomposition des bromhydrines est plus rapide que celle des chlorhydrines germaniées correspondantes.

Il ressort de l'étude du comportement des époxydes (II) en milieu acide que les substituants arylés favorisent nettement la conservation des structures cyclopentaniques et permettent d'accéder à des halohydrines cycliques du silicium et du germanium renfermant un atome d'halogène en β de l'hétéroatome. Il faut remarquer que la stabilisation en milieu acide est particulièrement prononcée quand les groupes arylés sont portés par le silicium.

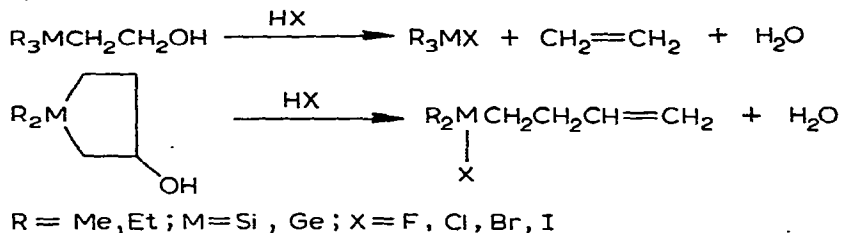
Par contre, ces halohydrines subissent une β -décomposition en milieu basique:



3. Propriétés chimiques des 1-sila- et 1-germa-3-cyclopentanol (III)

(a) Comportement en milieu acide

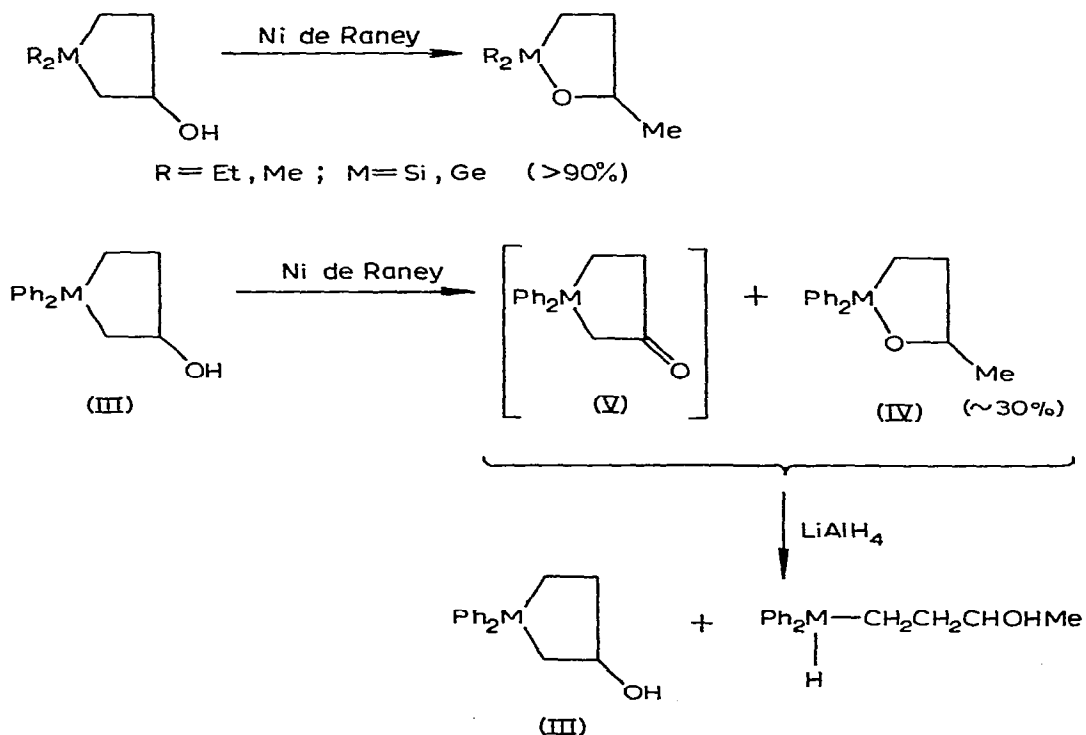
En série linéaire²⁴⁻²⁶ comme en série cyclique^{3,24}, les alcools β -siliciés et germaniés à substituant alkylés subissent des réactions de β -décomposition au contact des hydrides concentrés :



Par contre, dans les mêmes conditions expérimentales, les alcools à substituants arylés linéaires^{27,28} et cycliques du silicium et du germanium résistent à l'action des hydrides.

(b) Réactions d'oxydation

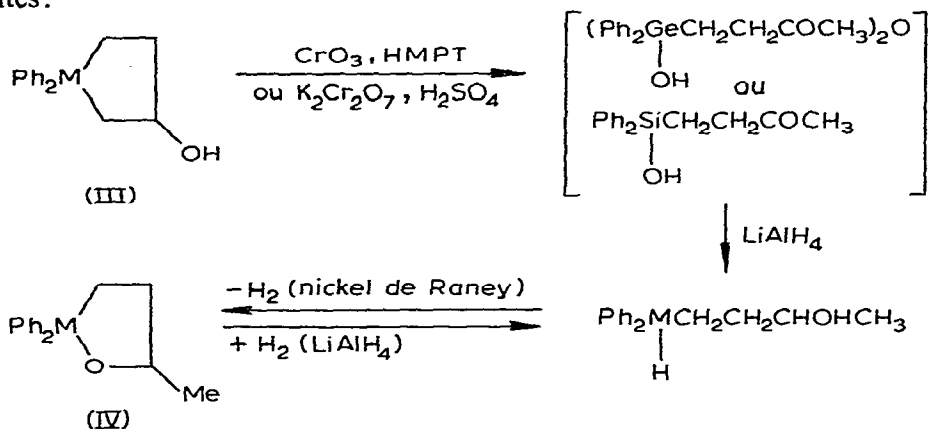
Les groupes phényles stabilisant considérablement les sila et germacyclopentanol (III), nous pensions obtenir par oxydation les β -cétones cycliques Σ arylées. L'action du carbonate d'argent²⁹, des mélanges $\text{CrO}_3 \cdot \text{HMPT}$ ³⁰ et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ³¹ ne nous a pas permis d'isoler la cyclanone attendue. Toutefois, la réaction du nickel de Raney est différente de celle observée en série alkylée^{3,32} :



Le composé (IV) a été isolé par distillation et identifié à l'oxacyclopentane préparé par d'autres méthodes³³. La cétone (V), non isolée, a été caractérisée en IR ($\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720 cm^{-1}) et par son produit de réduction, l'alcool (III) de départ. Cette identification chimique a été retenue dans le cas des β -cétones linéaires du silicium et du germanium^{34,35}, réputées pour leur faible stabilité thermique et chimique³⁶⁻³⁸.

(c) Synthèse des 1-oxa-2-sila- et -2-germacyclopentanes (IV)

Nous avons obtenu les oxacyclopentanes dialkylés du silicium et du germanium par transposition sur nickel de Raney des cyclanols correspondants^{3,32}. Mais cette technique ne permet pas la synthèse univoque des composés (IV) diarylés. Ceux-ci ont été préparés à partir des γ -cétones linéaires siliciées ou germaniées, (elles-mêmes obtenues par oxydation acide des cyclanols correspondants), au terme des réactions suivantes :

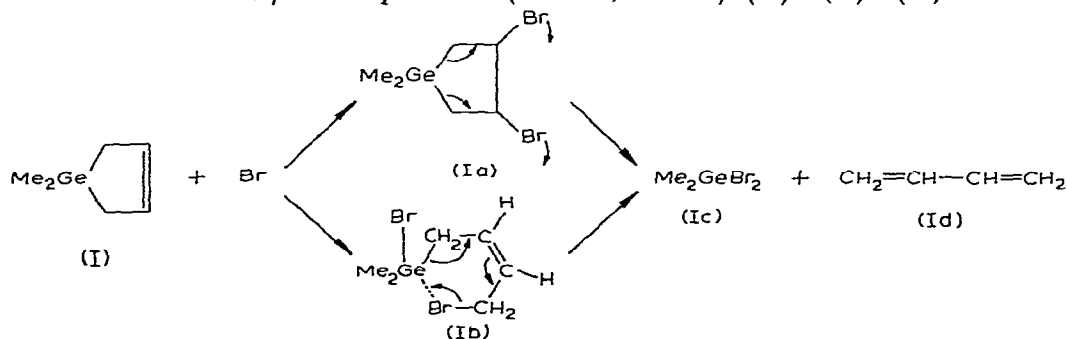


La réduction des cycles (IV) redonne l'hydrure initial (réf. 39 pour $\text{M}=\text{Ge}$).

C. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Action du brome sur les cycles (I)

Nous avons observé quatre types de réactions: une réaction d'addition de l'halogène sur la double liaison éthylénique intracyclique (pour $\text{M}=\text{Si}$, $\Sigma=\text{Me}$, Ph et $\text{M}=\text{Ge}$, $\Sigma=\text{Ar}$, Br): (I) \rightarrow (Ia); une réaction de coupure de la liaison $\text{M}-\text{C}$ intracyclique, mise en évidence pour $\text{M}=\text{Ge}$, $\Sigma=\text{Me}$, Ph , $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, $m\text{-FC}_6\text{H}_4$: (I) \rightarrow (Ib); une réaction de " δ -décomposition" ($\text{M}=\text{Ge}$, $\Sigma=\text{Me}$): (Ib) \rightarrow (Ic) + (Id); une réaction de "double β -décomposition" ($\text{M}=\text{Ge}$, $\Sigma=\text{Me}$): (Ia) \rightarrow (Ic) + (Id).



La réaction de coupure $M-C$ par le brome a lieu pour $M=Ge$ et ne se produit pas pour $M=Si$. On pourrait être tenté d'interpréter ce résultat en termes d'électronégativité et invoquer uniquement les phénomènes liés à la polarité des liaisons σ de l'édifice (I). Dans ces conditions, la liaison $Si-C$, dotée d'une polarité plus grande que la liaison $Ge-C$ (à substituants Σ identiques), devrait être clivée préférentiellement par le brome dans un processus ionique. En poursuivant le raisonnement, nous devons également considérer l'effet, déterminant dans le cas du germanium, de la nature des Σ greffés sur l'hétéroatome. Or, les substituants $\Sigma = Br, Me, Ar$ ont une électronégativité supérieure à celle de Ge^* et devraient agir dans le même sens sur la polarité de la liaison $Ge-C$ intracyclique. Là encore, les résultats expérimentaux ne cadrent pas avec cette conception puisque la réaction d'ouverture (I) \rightarrow (Ib) a lieu dans l'ordre (pour $M=Ge$): $Me > Ph > m-FC_6H_4, p-FC_6H_4 > Br$. Il semble donc que les résultats concernant la réaction de coupure $M-C$ des cycles (I) germaniés ne puissent s'interpréter sur la base d'un modèle purement σ . Nous sommes donc conduits à proposer un modèle ($\sigma + \pi$) et à admettre l'existence de liaisons du type ($p\pi-d\pi$)** entre M et $\Sigma = Br, Ar$. La positivité de M et la compatibilité énergétique des niveaux p et d concernés vont, dans cette hypothèse, devenir des facteurs prépondérants.

La réaction de " δ -décomposition" (Ib) \rightarrow (Ic) + (Id) permet, en série germaniée, de comparer les substituants alkylés et arylés. En effet, seuls les composés linéaires Σ arylés (Ib) sont cinétiquement stables. Le processus de décomposition retenu implique un état de transition à six centres et une pentacoordination transitoire de l'atome de germanium. Pour $\Sigma = Me$, les orbitales $4d$ de Ge , vacantes et accessibles aux doublets d'électrons $4p$ du brome favoriseraient la δ -décomposition. Par contre pour $\Sigma = Ar$, les orbitales $4d$, partiellement occupées par liaison ($2p \rightarrow 4d$) π et masquées par encombrement stérique, rendraient la δ -décomposition inobservable.

La réaction de " β -décomposition" (Ia) \rightarrow (Ic) + (Id) a lieu pour $M=Ge, \Sigma=Me$. Le processus intermoléculaire invoqué dans un cas similaire par Mironov⁴⁵ suppose une extension de la coordination de Ge par l'utilisation de ses orbitales $4d$, disponibles quand $\Sigma=Me$. Lorsque $\Sigma=Br, Ph$, celles-ci deviennent inaccessibles et la réaction de β -décomposition n'a pas lieu.

2. Action des hydracides sur les époxydes (II)

Nous avons décrit la formation d'halohydrines cycliques stables pour $M=Si, \Sigma=Ph$, d'halohydrines instables pour $M=Ge, \Sigma=Ar$ et de composés linéaires de β -décomposition pour $M=Si, Ge$ et $\Sigma=Me$. Ces résultats prouvent l'influence de l'hétéroatome M , de ses substituants Σ et des fonctions Z, Z' situées en β de l'hétéroatome :

(a) La réaction d'ouverture du pont époxyde a lieu dans tous les cas mais peut se poursuivre par une réaction de mono β -décomposition quand les substituants ne contrarient pas son déroulement (voir 3.)

(b) Les substituants Σ s'opposent d'autant mieux à la réaction de décyclisation qu'ils disposent de doublets p présentant une bonne compatibilité énergétique avec les niveaux d de M : les groupes phényles ont un grand effet stabilisateur quand ils sont portés par Si .

* $x_{Br}^0 \sim 2.75$; $x_{Ge}^0 \sim 2.02$; $x_{Si}^0 \sim 1.72^{40}$; $x_{Me} \sim 2.53^{41}$; $x_{Ph} \sim 2.35^{42}$.

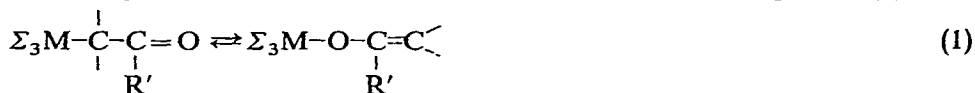
** Il faut toutefois souligner le fait que les liaisons du type ($p\pi-d\pi$) font actuellement l'objet de controverses, notamment dans le domaine des éléments du groupe $IV_B^{15,43,44}$.

(c) La β -décomposition concerne d'abord la fonction $Z = \text{Cl}, \text{Br}$ puis la fonction $Z' = \text{OH}$ pour $M = \text{Si}, \text{Ge}$; $\Sigma = \text{Me}$.

(d) Les composés symétriques ($Z = Z' = \text{Br}$) sont plus stables que les composés renfermant $Z \neq Z'$ ($Z = \text{Cl}, \text{Br}$; $Z' = \text{OH}$; $M = \text{Ge}$, $\Sigma = \text{Ph}$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$).

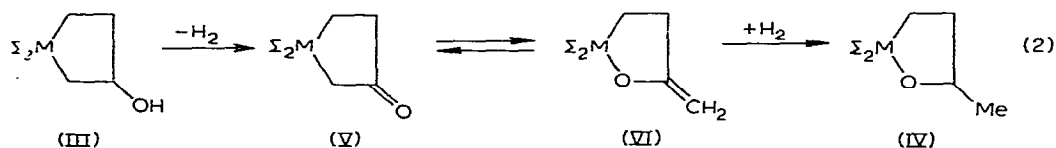
3. Réactions de métallotropie des alcools (III)

En série linéaire, différents auteurs⁴⁶⁻⁴⁸ ont souligné l'influence de la température, des catalyseurs, des substituants Σ et R' et du solvant sur l'équilibre (1):



$M = \text{Si}, \text{Ge}$; $\Sigma = \text{Me}, \text{Ph}$

De même, en série cyclique, nous avons remarqué que la suite de réactions (2) dépendait étroitement de ces différents facteurs et tout particulièrement de la nature de Σ :



Ainsi pour $\Sigma = \text{Me}$ ^{3,32}, la réaction qui conduit de (III) à (IV) semble favorisée par la disponibilité des orbitales d de M et par la bonne compatibilité des orbitales $2p(\text{O})-3d(\text{Si})$ lors du passage de O sur l'hétéroatome dans la transformation (V) \rightarrow (VI).

A l'inverse, des substituants Σ arylés s'opposent dans une large mesure, par leurs effet stériques et électroniques, à la transformation (V) \rightarrow (VI) qui gouverne la réaction de métallotropie et permettent à la cétone (V) de coexister avec le cycle (IV). Ces effets de substituants pourraient rendre compte des réactions d'insertion et de silatropie observées par Brook *et al.*⁴⁹ dans l'action du diazométhane sur la 1-phényl-1-méthyl-1-sila-2-cyclohexanone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1,1-Diphényl-1-sila-3-cyclopentène

Dans un réacteur de 4 l, équipé d'un réfrigérant à méthanol à -40° et d'une agitation magnétique, on introduit 800 ml d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), 280 g de diphényldichlorosilane, 100 g de butadiène liquéfié et 24.3 g de magnésium en poudre. Quand le magnésium a été consommé (5 jours à 20°), on introduit 1 l d'eau, extrait au pentane, lave la phase organique à l'acide chlorhydrique à 10 %, évapore le solvant et distille 71.3 g de cycle diphénylé (Rdt. 30 %) déjà préparé dans notre laboratoire par une autre méthode³.

1,1-Diphényl-3-méthyl-1-sila-3-cyclopentène

On utilise 600 ml de HMPT, 280 g de Ph_2SiCl_2 , 68 g d'isoprène et 24.3 g de magnésium en poudre. On maintient 120 h à 60° et, après les traitements habituels, distille 108 g de cycle. Rdt. 42 %; Éb. $147^\circ/0.25 \text{ mm}$; n_D^{20} 1.5880. (Trouvé: C, 81.41; H, 7.15. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Si}$ calc.: C, 81.57; H, 7.24 %.) Les caractéristiques spectrales de ce composé figurent au Tableau 1.

1,1-Diphényl-3,4-diméthyl-1-sila-3-cyclopentène

On isole, après distillation et recristallisation dans le pentane, 97.8 g de produit (I) à partir de 225 g de Ph_2SiCl_2 , 65 g de diméthylbutadiène et 20 g de magnésium. (Rdt. 47%). On retrouve les constantes physiques de ce produit déjà décrit⁶.

1-Germa-3-cyclopentènes

On traite les 1,1-diiodo-1-germa-3-cyclopentènes résultant de l'addition de l'iode de germanium (II) sur le butadiène, l'isoprène ou le diméthylbutadiène, par un excès d'organomagnésien, par une solution méthanolique de méthylate de sodium ou par du bromure d'argent au reflux de l'heptane^{2,7,8}. On obtient ainsi les nouveaux germacyclopentènes (1-10) dont les constantes physiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

6-Oxa-3-sila- et -3-germabicyclo[3.1.0]hexanes (II)

A une suspension étherée d'acide paranitroperbenzoïque, on introduit goutte à goutte, sous agitation magnétique, la solution étherée de composé éthylénique (I). Après filtration, on neutralise par une solution à 10% de bicarbonate de potassium et sèche sur Na_2SO_4 . Les époxydes sont purifiés par distillation ou par recristallisation. Les caractéristiques spectrales de certains d'entre eux ont été précisées^{2,3,9}. Les constantes physiques et les résultats d'analyse pondérale des époxydes (11-22) apparaissent dans le Tableau 3.

1-Sila- et 1-germa-3-cyclopentanols (III)

Les réactions d'hydroboration-oxydation ou d'époxydation-réduction des cycles insaturés (I) ont déjà été décrites par ailleurs^{2,3,8}. La première technique est applicable aux cycles (I) alkylés et arylés alors que la seconde méthode ne donne de bons résultats que dans le cas des dérivés alkylés. Les constantes physiques des nouveaux alcools (23-31) ainsi préparés sont regroupées dans le Tableau 4.

Action du brome sur les 1-sila- et 1-germa-3-cyclopentènes (I)

La quantité stoechiométrique de brome, en solution dans le bromure d'éthyle, est introduite goutte à goutte, sous agitation magnétique, dans le composé cyclique (I) dilué dans EtBr et maintenu -70° .

Les données expérimentales concernant les produits d'addition (Ia) (32-38) figurent au Tableau 6.

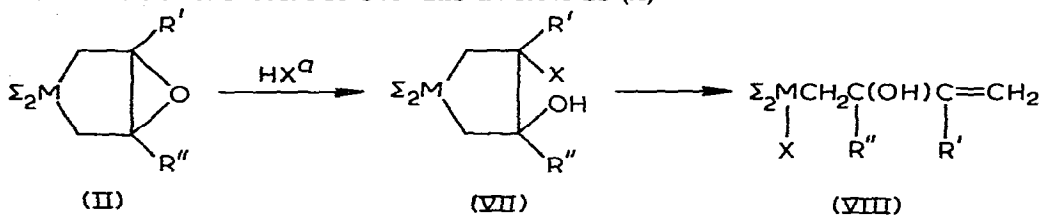
Action des hydracides sur les époxydes (II)

On fait réagir à 20° l'hydracide concentré sur l'époxyde (II) et obtient les dérivés (39-45) du Tableau 7, caractérisés par examen de leurs propriétés spectrales et chimiques. On isole par distillation les composés du type (VIII) pour $\Sigma = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Ge}$; R' , $\text{R}'' = \text{H}$ ou Me ; $\text{X} = \text{Cl}$. Ces β -alcools linéaires du germanium évoluent lentement par β -décomposition. Dans le cas de $\Sigma = \text{Me}$; $\text{M} = \text{Si}$, on obtient directement le chlorosiloxane $(\text{Me}_2\text{SiCl})_2\text{O}$ ⁵⁸. Pour $\Sigma = \text{Ph}$, $\text{M} = \text{Si}$, on prépare les halohydrines (VII) stables. Les spectres RMN de ces composés cycliques siliciés (VII) présentent à 4.1×10^{-6} les signaux des protons CHOH et CHX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br).

Pour $\Sigma = \text{Ph}$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Ge}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , on caractérise les halohydrines germaniées cycliques du type (VII) (spectre RMN: massifs à 4.3×10^{-6} (CHOH ,

TABLEAU 7

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES ÉPOXYDES (II)



No.	Σ	M	R',	R''	X	Type du produit obtenu	Éb(°C/mm)	Rdt. (%)	C (%)		H (%)		X (%)	
									Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.	Trouvé	Calc.
39	Me	Si	Me,	H	Cl ^b	c	138/76	70						
40	Me	Ge	H,	H	Cl ^b	VIII ^c	63/0.5	50						
41	Me	Ge	Me,	H	Cl ^b	VIII ^c	109/20	45						
42	Ph	Si	H,	H	Cl ^d	VII	F 67°	72	66.93	66.53	6.02	5.93	12.40	12.27
43	Ph	Si	H,	H	Br ^d	VII	F 71°	80	57.64	57.66	5.24	5.14	22.87	23.97
44	Ph ^f	Ge	H,	H	Cl ^d	VII→VIII	e	91	57.72	57.65	5.17	5.14	10.98	10.63
45	Ph ^f	Ge	H,	H	Br ^d	VII→VIII	e	83	50.63	50.87	4.42	4.54	21.20	21.15

^a HCl à 35 %, HBr à 48 %. ^b HCl en quantité stoechiométrique. ^c (Me₂SiCl₂)₂O, réf. 58. ^d HX en excès 100 %. ^e Décomposition. ^f Résultats comparables pour Σ = *p*-FC₆H₄; X = Cl, Br. M = Ge.

CHX)). Les cristaux obtenus se liquéfient progressivement et on constate la formation de composés linéaires (VIII) (spectre RMN: signaux à $4.8-6.0 \times 10^{-6}$ (CH=CH₂); spectre IR: bande ν (C=C) à 1640 cm^{-1}).

2-Hydroxy-3-butényldiphénylsilane

On prépare en un premier temps le silanol Ph₂(OH)SiCH₂CHOHCH=CH₂ par hydrolyse alcaline de l'halohydrine siliciée (VII), X = Cl, Br ou par action de la soude alcoolique au reflux sur l'époxyde diphénylé du silicium de type (II). Ce silanol, indistillable, a été caractérisé par ses spectres IR: ν (C=C) à 1640 cm^{-1} ; ν (OH ass.) à 3350 cm^{-1} ; en dilution dans CCl₄, ν (Si-OH) libre à 3680 cm^{-1} ; ν (C-OH) libre à 3580 cm^{-1} et RMN (massifs entre $4.8-6.1 \times 10^{-6}$ (CH=CH₂)). Sa réduction par LiAlH₄ conduit à l'hydrure Ph₂(H)SiCH₂CHOHCH=CH₂. Éb 134°/0.1 mm; n_D^{20} 1.5794. (Trouvé: C, 75.45; H, 7.21. C₁₆H₁₈SiO calc.: C, 75.54; H, 7.13%). Spectre IR: bandes à 3570 cm^{-1} , ν (OH libre); 3360 cm^{-1} , ν (OH ass.); 2130 cm^{-1} , ν (Si-H) et 1640 cm^{-1} , ν (C=C). Spectre RMN: massifs entre $7.0-7.8 \times 10^{-6}$ (Ph₂); $4.7-6.2 \times 10^{-6}$ (Si-H et CH=CH₂); quadruplet à 4.23×10^{-6} (CHOH); pic à 2.4×10^{-6} (OH); multiplet entre 1.3 et 1.7×10^{-6} (Si-CH₂).

Action du carbonate d'argent sur le 1,1-diphényl-1-sila-3-cyclopentanol

En traitant 7.6 g de cyclopentanol silicié (II) par 13.6 g de Ag₂CO₃ sur célite²⁹ au reflux du benzène, on obtient après recristallisation dans le pentane 4.70 g de (Ph₂-SiCH₂CH₂COCH₃)₂O. Rdt. 60%; F 84°. (Trouvé: C, 73.62; H, 6.67. C₃₂H₃₄Si₂O₃ calc. C, 73.52; H, 6.56%). Spectre IR: bandes à 1717 cm^{-1} , ν (C=O); 1050 cm^{-1} ,

$\nu(\text{Si-O-Si})$. Spectre RMN: massifs à 7.4×10^{-6} (Ph_2); entre 2.0 et 2.4×10^{-6} ($\text{CH}_2\text{-CO}$); entre 0.9 et 1.4×10^6 (Si-CH_2); singulet à 1.77×10^{-6} (CH_3).

1-Oxa-2,2-diphényl-5-méthyl-2-germacyclopentane (IV)

(1) L'alcool (III) correspondant (11.9 g) en solution dans l'éther est traité par 50 ml d'une solution aqueuse renfermant 8.0 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et 10.0 g de H_2SO_4 . On extrait au pentane, neutralise par une solution saturée du KHCO_3 et isole 8.0 g de $(\text{Ph}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2\text{O}$ par cristallisation Rdt. 66%; F 107° . (Trouvé: C, 62.61; H, 5.54. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Ge}_2\text{O}_3$ calc.: C, 62.82; H, 5.60%.)

(2) On réduit 4.5 g de cétone ainsi obtenue par LiAlH_4 et distille 3.5 g d'hydru-re $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ ³⁹. Rdt. 71%; Éb. $135^\circ/0.05$ mm; n_D^{20} 1.5801. (Trouvé: C, 63.80; H, 6.71. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{GeO}$ calc.: C, 63.86; H, 6.70%). Spectre IR: bandes à 3360 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$; 2025 cm^{-1} $\nu(\text{Ge-H})$. Spectre RMN: massif à 7×10^{-6} (Ph_2); triplet à 5.0×10^{-6} (Ge-H); multiplet à 3.6×10^{-6} (CHOH); pic à 3.0×10^{-6} (OH); doublet à 1.05×10^{-6} (CH_3).

(3) On obtient 1.9 g d'oxagermacyclopentane (IV) par déshydrocondensation de 3.1 g d'hydru-re précédent sur nickel de Raney à 120° . Rdt. 64%; Éb $130^\circ/0.05$ mm; n_D^{20} 1.5806. (Trouvé: C, 64.33; H, 5.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{GeO}$ calc.: C, 64.29; H, 6.07%). Spectre IR: bande à 1050 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ ⁵⁹. Spectre RMN: massifs à 7.3×10^{-6} (Ph_2); 4.0×10^{-6} (O-CH); à $1.1\text{-}2.4 \times 10^{-6}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$); doublet à 1.27×10^{-6} (CH_3).

1-Oxa-2,2-diphényl-3-méthyl-2-silacyclopentane (IV)

On traite 10.2 g de 1,1-diphényl-1-sila-3-cyclopentanol par 20 ml d'une solution aqueuse renfermant 4.0 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et 5.0 g de H_2SO_4 et distille 11.0 g de $\text{Ph}_2(\text{OH})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$. Ce silanol est réduit par LiAlH_4 et on isole à la distillation 7.5 g de $\text{Ph}_2(\text{H})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$. Rdt. 70%; Éb $120^\circ/0.05$ mm; n_D^{20} 1.5790. La déshydrocondensation de ce dernier composé à 120° sur nickel de Raney conduit à 6.0 g de cycle (IV). Rdt. 60%; Éb $122^\circ/0.05$ mm; n_D^{20} 1.5713. (Trouvé: C, 75.53; H, 7.13. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SiO}$ calc.: C, 75.54; H, 7.31%.) Spectre IR: bande $\nu(\text{C-O})$ à 1045 cm^{-1} . Spectre RMN: massifs à 7.4×10^{-6} (Ph_2); 4.2×10^{-6} (O-CH); $0.8\text{-}2.4 \times 10^{-6}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$); doublet à 1.28×10^{-6} (CH_3).

Action du nickel de Raney sur les 1,1-diphényl-1-sila- et -1-germa-3-cyclopentanols

On maintient le mélange alcool (30 mmoles)-nickel (5g) à 130° jusqu'à disparition de la fonction alcool (IR, RMN). La distillation permet d'isoler 10 mmoles d'oxacyclopentane (IV). Le produit résultant d'une nouvelle expérience est réduit par LiAlH_4 et on identifie l'alcool cyclique de départ (III) et l'alcool linéaire $\text{Ph}_2(\text{H})\text{MCH}_2\text{CH}_2\text{-CHOHCH}_3$ déjà mentionné. L'intégration des signaux de résonance protonique permet d'en évaluer les proportions relatives: 2/3 d'alcool cyclique (III); 1/3 d'alcool linéaire.

REMERCIEMENT

Nous remercions vivement la société "Esso Chimie" qui nous a fourni à titre gracieux un important échantillon de butadiène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Manuel, M. Lesbre, P. Mazerolles et J. P. Pradel, *Vth Intern. Conf. Organometal. Chem., Moscow*, (I) 158 (1971) 411.
- 2 G. Manuel, *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques*, No. 390, AO4544, Toulouse, 1970.
- 3 G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 5.
- 4 O. M. Nefedov et N. M. Manakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 5 (1964) 840.
- 5 D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer et L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 83 (1968) 1975.
- 6 J. Dunoguès, R. Culas, J. Dedier et F. Pisciotti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 7 P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1966) 327.
- 8 P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 267 (1968) 619.
- 9 G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 269 (1969) 1553.
- 10 M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1401.
- 11 H. B. Henbest, G. D. Meakins, B. Nicholls et K. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1459.
- 12 W. A. Patterson, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 823.
- 13 H. C. Brown et Z. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2544.
- 14 P. Mazerolles et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 248 (1959) 2018.
- 15 C. Eaborn et R. W. Bott, in A. G. MacDiarmid (Ed.), *Organometallic Compounds of the Group IV Elements* Vol. 1, part 1, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 16 A. W. P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 153.
- 17 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, New York, 1971.
- 18 F. Carré, R. Corriu et B. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 589.
- 19 L. H. Sommer, L. J. Tyler et F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2872.
- 20 P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1907.
- 21 L. W. Trevoy et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1675.
- 22 R. J. Strunk, P. M. Di Giacomo, K. Aso et H. G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2489.
- 23 T. Araki, D. Terunuma et T. Fuse, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45 (1972) 293.
- 24 P. Mazerolles et G. Manuel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 1158.
- 25 F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold et R. E. van Strien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1551.
- 26 R. A. Miller, *Thèse*, Pennsylvania State University, 1957.
- 27 D. D. Davis et C. E. Gray, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) P1.
- 28 D. D. Davis et C. E. Gray, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1970) 1303.
- 29 M. Fetizon et M. Golfier, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 267 (1968) 900.
- 30 R. Beugelmans, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1969) 336.
- 31 H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 387.
- 32 G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 43.
- 33 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 34 Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko et I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1173.
- 35 Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko, G. S. Belavin et I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 153.
- 36 H. G. Kuivila et P. L. Maxfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1965) 29.
- 37 E. F. Hauser et C. R. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5091.
- 38 W. K. Musker et G. L. Larson, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 627.
- 39 P. Rivière, *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques*, No. 424, Toulouse, 1971.
- 40 A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1968) 264.
- 41 F. Gallais, D. Voigt et J. F. Labarre, *J. Chem. Phys.*, 62 (1965) 761.
- 42 M. H. Micoud, J. M. Savariault et P. Cassoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1972) 3774.
- 43 C. J. Attridge, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 323.
- 44 V. Chalovsky et V. Bazant, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2398.
- 45 V. F. Mironov et T. K. Gar, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 3 (1966) 482.
- 46 A. G. Brook, D. M. MacRae et W. W. Limburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5494.
- 47 I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina et E. N. Kramarova, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 35.
- 48 I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belavin et A. N. Tvorogov, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 229.
- 49 A. G. Brook, H. W. Kucera et D. M. MacRae, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 818.
- 50 T. H. Chao, S. L. Moore et J. Laane, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 157.
- 51 R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. L. Noc, R. F. Cunico et P. H. Gund, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2446.
- 52 V. F. Mironov et T. K. Gar, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 152 (1963) 1181.
- 53 J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 776.

- 54 O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, A. S. Khachaturov et A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 (1964) 1389.
- 55 V. F. Mironov et T. K. Gar, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 4 (1965) 755.
- 56 M. D. Curtis et P. Wolber, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 431.
- 57 J. V. Scibelli et M. D. Curtis, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 317.
- 58 P. A. McCusker et T. Ostdick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1103.
- 59 A. Marchand, M. T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69.