

FORMATION D'UNE LIAISON GERMANIUM - HYDROGENE DANS LES REACTIONS DE CLIVAGE
 DES GERMACYCLOBUTANES PAR LES HYDROGENOSILANES ET HYDROGENOCERMANES

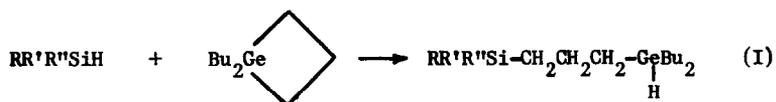
P. Mazerolles, J. Dubac et M. Lesbre

Laboratoire des Organométalliques
 Faculté des Sciences de Toulouse (France)

(Received 26 October 1966)

Une étude antérieure des propriétés des dialcoylgermacyclobutanes (1) a montré la facilité d'ouverture de ces cycles, au niveau d'une liaison germanium - carbone exclusivement, par les réactifs polaires. La grande sensibilité de cette liaison aux halogènes et aux acides protoniques rappelant les réactions d'addition électrophile sur les substrats alcéniques, il était donc intéressant de confronter les hydrogénosilanes et -germanes avec les germacyclobutanes.

La réaction du dibutylgermacyclobutane et d'un hydrogénosilane en excès (rapport 1/5), en présence d'une trace d'acide chloroplatinique, aboutit à la formation simultanée d'un produit d'addition I (60 à 80%) et de polymères :



La structure du produit I est établie :

a) par l'étude comparée en spectrométrie infrarouge des hydrures réagissants et des produits d'addition : les fréquences ν Ge-H et ν Si-H sont suffisamment différentes pour que l'on puisse s'assurer de l'absence de

liaison Si-H dans le produit I, et attribuer la bande d'absorption à 2010 cm^{-1} au vibreur Ge-H, cette bande apparaissant à la même fréquence dans tous les spectres des composés I envisagés.

b - par la mise en évidence en spectrométrie de RMN de la distribution des protons dans la molécule de dibutylgermacyclobutane (squelette A) et dans celle du produit d'addition I (squelette B) :

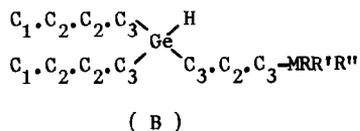
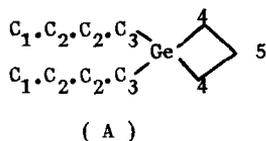


TABLEAU I

Identification par Résonance Protonique^(a) des Squelettes A et B

	Position ^(b)	Multiplicité	Intensité ^(c)		
			calc.	tr.	
A	C ₅ -H	1.9 - 2.4	quintuplet ^(d)	2	2.1
	C ₄ -H	1.4	triplet ^(e)	12	12.0
	C ₂ -H	1.2 - 1.6	complexe	10	9.8
	C ₃ -H	0.8 - 1.2	complexe	14	13.6
	C ₁ -H	0.9	triplet		
B	Ge-H	3.7	septuplet	1	0.98
	C ₂ -H	1.2 - 1.6	complexe	10	10.4
	C ₃ -H	0.8 - 1.2	complexe	14	13.6
	C ₁ -H	0.9	triplet		

(a) Spectromètre Varian A-60; spectres réalisés en solution dans CCl₄.

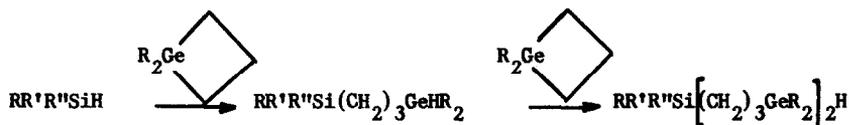
(b) En unité δ (ppm) par rapport à la référence interne (TMS).

(c) En nombre de protons. (d) quintuplet complexe dont chaque signal apparaît divisé, et culminant à $\delta = 2.20$ ppm. (e) la position des signaux dus aux protons 4 a pu être déterminée exactement après l'étude du spectre du diéthylgermacyclobutane.

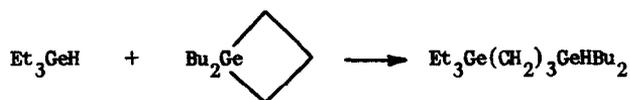
Le tableau I montre en effet que, par ouverture du cycle, les signaux des protons cyclobutaniques C₅-H ($\delta = 2.20$ ppm) disparaissent, et un septuplet caractéristique d'un système AX₆, dont l'intensité relative est conforme à la structure B, apparaît :



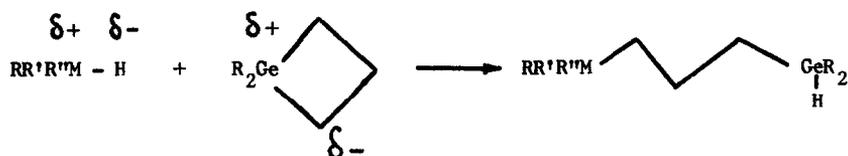
Il faut noter que la proportion de polymères obtenus est fonction du rapport des réactifs, la formation de I étant favorisée par un excès d'hydrogénosilane. Cette remarque suggère que la réaction doit s'effectuer suivant un mécanisme de polyaddition



jusqu'à la formation d'un polymère $\text{RR}'\text{R}''\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{GeR}_2]_n\text{H}$ (spectre infra-rouge : Ge-H à 2010 cm^{-1} , absence de Si-H). Ce processus est confirmé par l'action du triéthylgermane sur le dibutylgermacyclobutane, la réaction de clivage conduisant au (triéthylgermyl-3 propyl) dibutylgermane et à des polymères :



Des réactions d'ouverture des silacyclobutanes par les hydrogénosilanes ont été récemment signalées (2,3) . Weyenberg et Nelson (3) envisagent une réaction d'échange vérifiée par l'action d'un silane deutéré. Les résultats décrits ici confirment ce mécanisme, mais d'autre part la structure du produit d'addition semble prédéterminée par la polarité des liaisons Ge-C du cycle et M-H de l'hydrure :



En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, nous n'avons pas observé de réaction avec le trichlorosilane. Ce résultat est en accord avec l'addition de ce composé sur la liaison C=C qui est obtenue préférentiellement dans des conditions favorisant la scission homolytique de la liaison Si-H (4). Par contre, l'action des composés Et_3SiH , Bu_2MeSiH , Ph_2MeSiH , Bu_2SiHCl , MeSiHCl_2 et Et_3GeH sur le dibutylgermacyclobutane a fourni les produits attendus, conformément à la réaction signalée.

L'univocité de l'ouverture du cycle germacyclobutanique par les réactifs polaires asymétriques, et le caractère hétérolytique de ces réactions ont été signalés (1). Le clivage par les hydrogénosilanes et -germanes, lui aussi univoque, évoquant l'addition de ces hydrures sur les composés éthyléniques suggère que la polarisabilité des liaisons germanium-carbone intracycliques est le facteur essentiel de la réactivité des germacyclobutanes, leur polarité partielle orientant l'addition.

REFERENCES

- (1) P.Mazerolles, J.Dubac et M.Lesbre, J. Organometal. Chem., **5**, 35, (1966)
- (2) N.S.Nametkin, V.M.Vdovin et P.L.Grinberg, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim., 1133 (1964).
- (3) D.R.Weyenberg et L.E.Nelson, J. Org. Chem., **30**, 2618 (1965).
- (4) A.D.Petrov, V.F.Mironov, V.A.Ponomarenko et E.A.Chernyshev, Synthesis of Organosilicon Monomers, p. 388, Heywood and Co., London (1964).