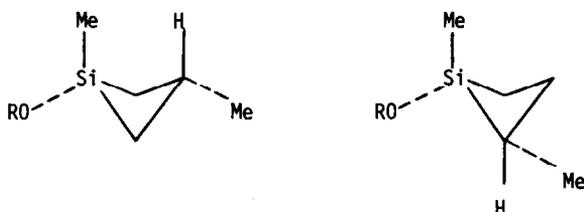


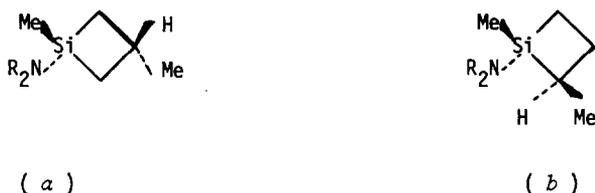
- δ SiMe = 0,22 et δ SiMe = 0,28 ppm (singulets) : groupes méthyles *trans* et *cis* par rapport au groupe C-Me ;
- δ CMe = 1,17 et δ CMe = 1,13 ppm (doublets) : groupes méthyles *cis* et *trans* par rapport au groupe méthoxy.

Cette méthode est apparue homogène pour tous les composés alcoylés et aminés décrits dans ce travail.

D'autre part, ces résultats sont en accord avec les données relatives à la stabilité des cyclobutanes disubstitués en 1,2 ou en 1,3. En effet, l'encombrement du groupe alcoxy favorisant la proportion de ces stéréoisomères (80 % d'isomère *cis* pour le dérivé VIII, et 90 % de diastéréoisomère *trans* pour le dérivé X , si R = tBu), les dérivés (V-VIII) ont une conformation 1,3-diéquatoriale-*cis* des groupes encombrants favorisée, et les dérivés (IX,X) une conformation 1,2-diéquatoriale-*trans* privilégiée:



La silylation d'amines secondaires par les chlorosilanes (III) et (IV) aboutit , comme pour les alcools, à des stéréoisomères silacyclobutaniques préférentiels. La configuration de ceux-ci, déduite des spectres de RMN comme précédemment (Tableau), semble identique à celle des dérivés alcoylés :



R = Me(XI), Et(XII)

R = Me(XIII)

Les mécanismes de ces réactions de silylation d'alcools et d'amines par les chlorosilacyclobutanes (III) et (IV) feront l'objet d'un mémoire ultérieur. Le rendement élevé en isomère préférentiel observé lors de la synthèse des alcoxy- et aminosilacyclobutanes peut s'interpréter par l'isomérisation des dérivés chlorés (III) et (IV) au cours de la réaction. La séparation des divers stéréoisomères en vue de leur utilisation à l'étude de la stéréochimie des réactions d'insertion dans la liaison Si-C cyclobutanique^(5,8) est en cours.

TABLEAU . CARACTERISTIQUES DES DIMETHYL-1,2 (ET DIMETHYL-1,3) SILACYCLOBUTANES.

| COMPOSE | Eb(°C/mm Hg) | SPECTRES DE R.M.N. (a) | | | | STEREOISOMERES (d) | |
|---------|--------------|------------------------|-------|------------------|-------|--------------------|---------|
| | | δ SiMe (b) | i (c) | δ CMe (b) | i (c) | cis % | trans % |
| III | 61-3/110 | 0,60 ; 0,66 | 1 | 1,17 ; 1,23 | 1 | 50 | 50 |
| IV | 62-4/110 | 0,54 ; 0,60 | 0,56 | 1,10 | (e) | 64 | 36 |
| V | 82-4/240 | 0,22 ; 0,28 | 1,7 | 1,13 ; 1,17 | 0,59 | 63 | 37 |
| VI | 92-5/12 | 0,20 ; 0,28 | 2,32 | | | 70 | 30 |
| VII | 72-4/90 | 0,20 ; 0,28 | 2,32 | | | 70 | 30 |
| VIII | 84-6/75 | 0,22 ; 0,30 | 4,0 | | | 80 | 20 |
| IX | 75-7/135 | 0,17 ; 0,22 | 4,0 | | | 20 | 80 |
| X | 76-8/55 | 0,16 ; 0,24 | 9,0 | | | 10 | 90 |
| XI | 65-8/70 | 0,21 ; 0,28 | 1,5 | | | 60 | 40 |
| XII | 75-8/20 | 0,22 ; 0,28 | 2,0 | | | 67 | 33 |
| XIII | 70-5/80 | 0,16 ; 0,20 | 4,0 | | | 20 | 80 |

(a) Les déplacements chimiques, en unité δ (ppm) par rapport au TMS, ont été mesurés à 60 MHz dans CCl_4 .

(b) Les signaux SiMe indiqués sont des singulets, les signaux CMe des doublets ($J = 6$ à 7 Hz)

(c) Intensité relative des signaux. (d) Les stéréoisomères sont nommés d'après la règle séquentielle et non d'après la position relative des groupes méthyles.

(e) Les deux doublets CMe sont différenciés ($\Delta\nu = 1,5$ Hz) à 100 MHz ; le doublet le plus intense est situé à champ fort.

(1) L.H.SOMMER et G.A.BAUM, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5002 (1954).

(2) P.G.CAMPBELL, Diss. Abstr., 16, 27 (1956).

(3) A.D.PETROV, V.A.PONOMARENKO, B.A.SOKOLOV et G.O.ODABASHYAN, Izv.Akad.Nauk SSSR,1206 (1957).

(4) J.LAANE, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1144 (1967).

(5) J.DUBAC, P.MAZEROLLES, M.LESBRE et M.JOLY, J. Organometal. Chem.,25, 367 (1970).

(6) L.V.VILKOV, V.S.MASTRYUKOV, Yu.V.BAUROVA, V.M.VDOVIN et P.L.GRINBERG, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 177, 1084 (1967).

(7) J.LAANE et LORD, J. Chem. Phys., 48, 1508 (1968).

(8) J.DUBAC, P.MAZEROLLES, M.JOLY, W.KITCHING, C.W.FONG et W.H.ATWELL, J. Organometal. Chem., 25, C 20 (1970) ; sous presse (1971).

(9) W.C.PRINGLE, Jr., J. Chem. Phys., 54, 4979 (1971).