

# STEREOCHIMIE D'HETEROCYCLES DU GROUPE IVB-I<sup>a</sup>

## SYNTHESES STEREOSELECTIVES D'ALCOXY-1 ET D'AMINO-1 SILA-1 CYCLOBUTANES

J. DUBAC, P. MAZEROLLES\* et B. SERRES

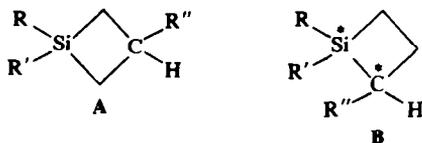
Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31400  
Toulouse. France

(Received in France 16 August 1973; Received in the UK for publication 12 October 1973)

**Résumé**—Des synthèses stéréosélectives (60 à 90%) de quelques silacyclobutanes sont réalisées par alcoolyse ou aminolyse de méthyl-2 (ou 3) chloro-1 sila-1 cyclobutanes. Les configurations relatives des méthyl-2 (ou 3) alcoxy-1 (ou amino-1) sila-1 cyclobutanes ainsi préparés ont été attribuées d'après leurs spectres de RMN. Le mécanisme de ces réactions stéréosélectives, basé sur la stéréomutation rapide des chloro-1 sila-1 cyclobutanes, est discuté.

**Abstract**—Stereo selective syntheses (60 to 90%) of some silacyclobutanes were performed by alcoholysis or aminolysis of 2 (or 3)-methyl-1-chloro-1-silacyclobutanes. Relative configurations of 2 (or 3)-methyl-1-alkoxy (or 1-amino)-1-silacyclobutanes thus prepared have been assigned from their NMR spectra. The mechanism of these stereoselective reactions, based on the rapid stereomutation of 1-chloro-1-silacyclobutanes, is discussed.

Afin d'étudier les mécanismes des réactions d'insertion des oxydes de soufre<sup>2</sup> et du dichlorocarbène<sup>3</sup> dans la liaison silicium-carbone cyclobutanique, et ceux des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium des silacyclobutanes, nous avons abordé la synthèse de molécules des types A et B ( $R \neq R'$ ) permettant de mettre en évidence les processus stéréochimiques.



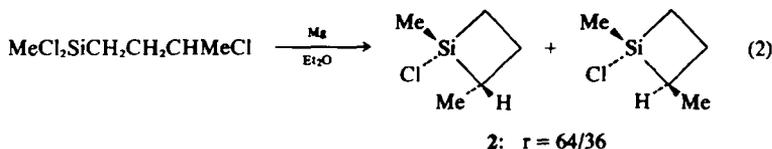
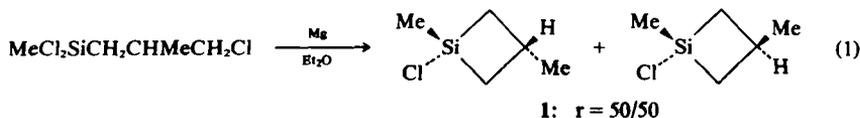
Les configurations de ces composés cycliques seront indiquées par *Z* et *E* correspondant aux configurations *cis* et *trans* établies d'après la règle séquentielle. Ainsi, pour faciliter la discussion, les termes *cis* et *trans* seront réservés pour établir la position relative de deux substituants par rapport au pseudo-plan du cycle. Le rapport d'isomères noté "r" sera toujours relatif au rapport *Z/E*.

Deux composés du type A avec  $R \neq R'$  ont été décrits<sup>†</sup> ( $R = R'' = \text{Me}$ ;  $R' = \text{Cl, Ph}$ ) mais les stéréoisomères n'ont pas été identifiés.<sup>5-7</sup> Nous avons obtenu, grâce au protocole décrit dans la partie expérimentale, les chlorures 1 et 2 avec un rendement de 70%.

La résonance magnétique protonique indique sans ambiguïté la présence de deux isomères *Z* et *E* pour chaque chlorure 1 et 2, et les intensités relatives des singulets dus aux groupes méthyles liés au silicium permettent de calculer le rapport de ces

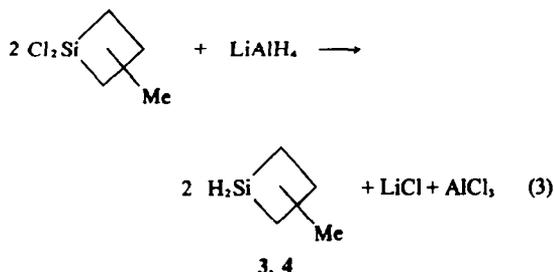
\* Communication préliminaire voir Ref 1.

† Pour une revue récente sur la chimie des petits cycles du groupe IVB voir la Réf 4.

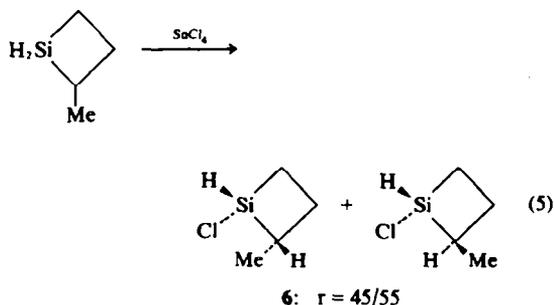
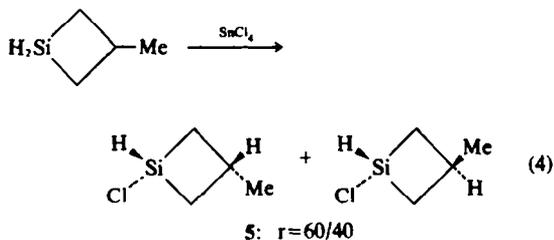


isomères,  $r = 50/50$  et  $64/36$  respectivement (Tableau 1 et partie expérimentale).

La synthèse des dichloro-1,1 méthyl-2 (ou 3) silacyclobutanes a été effectuée selon la méthode déjà décrite par notre laboratoire.<sup>13</sup> La réduction de ces chlorures à l'aide de l'aluminohydru de lithium, dans l'oxyde de butyle, conduit aux méthyl-2 (ou 3) silacyclobutanes:



La substitution d'un seul atome d'hydrogène lié au silicium par un atome de chlore, selon Nametkin et Chernysheva,<sup>14</sup> conduit aux chlorohydrures 5 et 6:

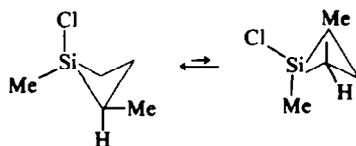


L'analyse par résonance protonique montre la présence des deux isomères *Z* et *E* pour chacun des composés 5 et 6: deux massifs dus aux protons SiH centrés respectivement à  $\delta = 5.30$  et  $5.60$  ppm (rapport d'intensités 60/40), et à  $5.10$  et  $5.40$  ppm (rapport d'intensités 55/45). L'analyse par CPV (voir partie expérimentale) permet de confirmer ces pourcentages pour le composé 6.

Les silacyclobutanes, hétérocycles de conformation bien établie,<sup>4</sup> sont des cycles gauches<sup>8,12,25</sup>,

comme le cyclobutane, et présentent un angle dièdre voisin de  $30^\circ$ . Les règles d'analyse conformationnelle paraissent pouvoir s'appliquer de la même façon avec toutefois une restriction sur les interactions 1,3-diaxiales qui se trouvent diminuées par suite de la longueur des liaisons Si-C,  $1.87 \text{ \AA}^{10}$  à  $1.90 \text{ \AA}.$ <sup>8</sup>

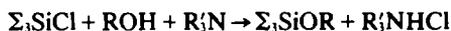
La cyclisation aboutissant au chlorure 1 n'a pas lieu avec formation d'un isomère préférentiel, ce qui impliquerait une faible interaction 1,3-diaxiale des groupes méthyles. Par contre, celle aboutissant au chlorure 2 favorise assez nettement (64%) l'un des deux diastéréoisomères. On peut remarquer, à partir des modèles moléculaires, que l'isomère 2 *Z* est construit sans gêne stérique, en particulier le conformère où les deux groupes méthyles sont diéquatoriaux:



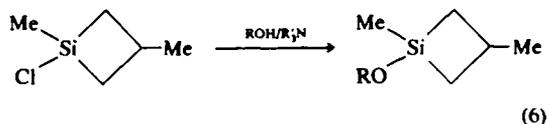
L'étude des deux conformères de l'isomère 2 *E* montre des empêchements stériques plus importants.

Il faut noter la faible stéréosélectivité des réactions (4) et (5) qui semblaient pourtant plus favorables que les réactions (1) et (2) à l'obtention d'un isomère préférentiel, les hétérocycles 5 et 6 étant disubstitués en 1-2 ou en 1-3, alors que les hétérocycles 1 et 2 sont trisubstitués avec deux groupements sur l'atome de silicium (Me et Cl) d'encombrement équivalent. Pour les mêmes raisons que précédemment, il est probable que les stéréoisomères préférentiels formés au cours des réactions 4 et 5 soient respectivement les isomères 5 *Z* et 6 *E*, ce qui serait en accord avec l'étude configurationnelle d'autres silacyclobutanes à liaison Si-H (voir ci-après, ainsi que la partie II de ce travail).

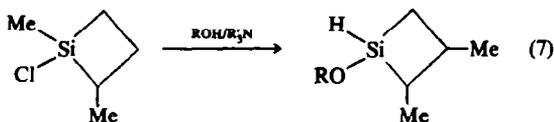
L'alcoolyse, selon l'équation générale



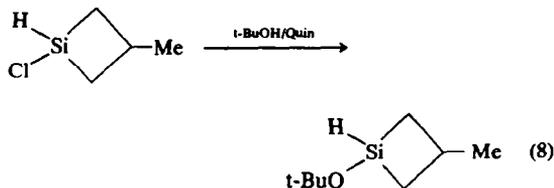
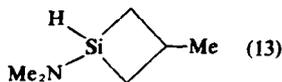
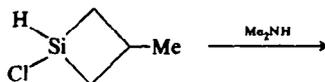
des chlorosilacyclobutanes 1, 2, 5 et 6 conduit à des alcoxy-silacyclobutanes constitués d'un mélange d'isomères *Z* et *E* en proportion variable,  $r = 60/40$  à  $10/90$  (Tableau 1):



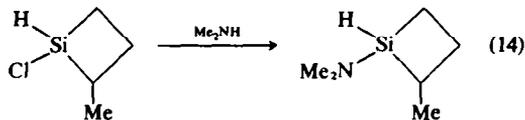
R = Me(7), cyclo-Hex(8), *i*-Pr(9), *t*-Bu(10).  
 $r = 65/35(7)$ ,  $70/30(8,9)$ ,  $80/20(10)$ .



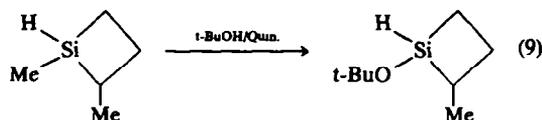
R = Me(11), t-Bu(12).  
r = 20/80(11), 10/90(12).



13: r = 65/35

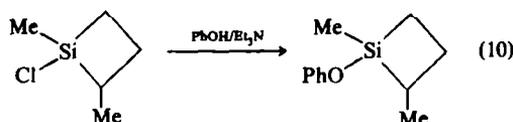


20: r = 25/75



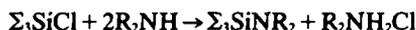
14: r = 15/85

Dans les mêmes conditions expérimentales, le phénol conduit à un phénoxy-silacyclobutane à stéréoisomère moins préférentiel (r = 45/55):

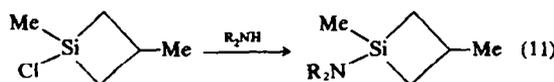


15: r = 45/55

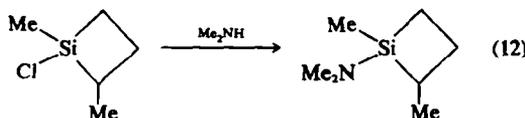
L'aminolyse des chlorosilacyclobutanes 1, 2, 5 et 6 aboutit de la même façon à des stéréoisomères silacyclobutaniques préférentiels selon la réaction générale:



Nous avons ainsi préparé les aminosilacyclobutanes suivants:



R = Me(16), Et(17).  
r = 60/40(16), 67/33(17).



18: r = 20/80

Les dérivés 7 à 20 sont constitués, d'après les analyses par chromatographie en phase vapeur (voir partie expérimentale) et RMN, d'un mélange où l'un des deux stéréoisomères est préférentiel.

Les spectres de RMN des composés 7 à 10 présentent à champ fort deux singulets de déplacement chimique  $\delta = 0.20-0.22$  ppm et  $0.28-0.30$  ppm, dont les intensités relatives sont respectivement 65/35 (7), 70/30 (8, 9) et 80/20 (10), et dus aux protons méthyles liés au silicium. Dans le cas des dérivés 11 et 12 ces deux singulets apparaissent à 0.17 et 0.22 ppm, et à 0.16 et 0.24 ppm respectivement, dans les rapports d'intensités 80/20 et 90/10. Ces deux signaux SiMe, présents dans tous les silacyclobutanes alcoylés préparés, et d'intensités relatives en accord avec les données de la CPV, sont dus aux isomères Z et E de chacun de ces composés cyclobutaniques.

L'attribution de la configuration Z (7, 8, 9, 10, 16, 17), et de la configuration E (11, 12, 18) aux stéréoisomères préférentiels peut être abordée après examen des effets inductifs et anisotropes des substituants sur la position des signaux des protons SiMe et CMe. Ainsi, d'après les spectres de RMN (solvant CCl<sub>4</sub>) du méthyl-1 méthoxy-1 silacyclobutane ( $\delta\text{SiMe} = 0.23$ ), du triméthyl-1,1,3 silacyclobutane ( $\delta\text{CMe} = 1.13$ ), et du méthyl-3 diméthoxy-1,1 silacyclobutane ( $\delta\text{CMe} = 1.16$  ppm), les signaux SiMe et CMe des spectres des composés 7 et 11 sont attribués ainsi:

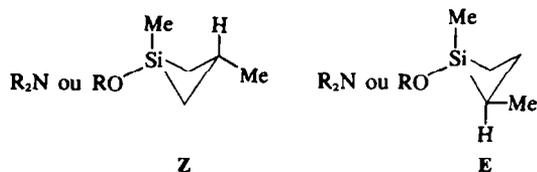
Composé 7:  $\delta\text{SiMe} = 0.22$  et  $0.28$  (singulets): groupes SiMe trans et cis par rapport au groupe CMe;  $\delta\text{CMe} = 1.17$  et  $1.13$  (doublets): groupes CMe cis et trans par rapport au groupe méthoxy. Les intensités relatives des signaux conduisent à 65% d'isomère Z et 35% d'isomère E.

Composé 11:  $\delta\text{SiMe} = 0.17$  et  $0.22$  (singulets): groupes méthyles SiMe cis et trans par rapport au groupe CMe. Les intensités relatives des signaux conduisent à 80% d'isomère E et 20% d'isomère Z.

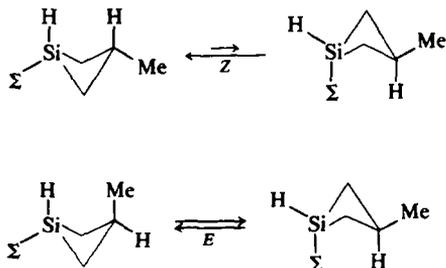
De même, d'après le spectre de RMN (solvant CCl<sub>4</sub>) du méthyl-1 diméthylamino-1 silacyclobutane ( $\delta\text{SiMe} = 0.22$ ), le signal à 0.21 ppm sur le spectre

du diméthyl-1,3 diméthylamino-1 silacyclobutane (16) est attribué au groupe SiMe en position trans par rapport au groupe CMe. Le signal de l'autre groupe SiMe apparaît à 0.28 ppm. Il faut remarquer que l'allure et la position des signaux des protons SiMe et CMe montrent que les stéréoisomères préférentiels alcoylés 7-10 et aminés 16, 17 d'une part, alcoylés 11, 12, phénoxylé 15 et aminé 18 d'autre part, ont même configuration.

Ces résultats sont en accord avec les données relatives à la stabilité des cyclobutanes disubstitués. En effet, l'encombrement du groupe alcoxy ou aminé favorisant la proportion de ces stéréoisomères (80% d'isomère Z pour le dérivé 10, et 90% de diastéréoisomère E pour le dérivé 12, si R = tBu), les silacyclobutanes 7-10, 16, 17 ont une conformation 1,3-diéquatoriale-cis des substituants encombrants favorisée, et les silacyclobutanes 11, 12, 18 une conformation 1,2-diéquatoriale-trans privilégiée:



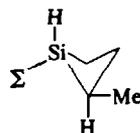
Les positions relatives des signaux de résonance protonique SiH des composés 5, 6, 13, 14, 19, 20, comme précédemment les signaux SiMe, permettent d'établir des corrélations de configuration. Parmi ces composés, les dérivés  $\beta$ -méthylés présentent l'un des deux conformères Z privilégié, celui dans lequel les deux groupements  $\Sigma$  et Me sont diéquatoriaux; le stéréoisomère E doit présenter des populations équivalentes des deux conformères:



Or, dans tous les cas étudiés  $\Sigma = \text{Cl}$  (5), tBuO (13), Me<sub>2</sub>N (19) le signal de résonance SiH le plus intense est situé à champ fort par rapport à l'autre signal SiH, aussi bien dans le tétrachlorure de carbone que dans le benzène, ce qui indique une configuration identique pour le stéréoisomère préférentiel, probablement l'isomère Z.

Il en est de même pour les composés hydrogénés

de la série  $\alpha$ -méthylée où l'un des deux conformères E présentant les groupements  $\Sigma$  et Me en position diéquatoriale est privilégié. Dans cette série, le signal SiH le plus intense est situé à champ fort pour les divers composés étudiés  $\Sigma = \text{Cl}$  (6), tBuO (14), Me<sub>2</sub>N (20), et le stéréoisomère préférentiel serait l'isomère E:



Ces attributions de configuration seraient confirmées par les résultats exposés dans la partie II de ce travail.

On pourrait supposer que l'alcoolyse et l'aminolyse d'un isomère chloré cyclobutanique (Z ou E) sont privilégiées par suite de l'encombrement d'une face du cycle, ou par suite d'une configuration privilégiée du silacyclobutane formé. Cette hypothèse thermodynamique, comme nous allons le vérifier, n'explique pas à elle seule la stéréosélectivité et le rendement élevés de ces réactions de substitution.

A cette fin nous avons réalisé les réactions suivantes, en utilisant la quinoléine comme agent de déchlorhydratation et le pentane comme solvant. (a) Addition de x mole de t-butanol sur x mole de chlorosilane 1. Reflux 48 h, donnant 10 (rdt. 75%); rapport d'isomères 10 Z/10E = 80/20; (b) Addition de x/2 mole de t-butanol sur x mole de chlorosilane 1. Reflux 48 h, donnant 10 (rdt. 40%), r = 80/20; 1 non transformé (60%), r = 50/50, et (c) Addition de x/2 mole de t-butanol sur x mole de chlorosilane 1. Après 48 h de reflux, addition de x/2 mole de cyclohexanol, donnant 10 (rdt. 50%) et 8 (rdt. 50%); stéréochimie de 10 et 8: r = 80/20 et 70/30 respectivement, l'isomère préférentiel a la même configuration dans les deux cas.

A partir de ces trois résultats expérimentaux on peut conclure que le chlorosilacyclobutane 1 subit une stéréomutation au cours de la réaction d'alcoylation. Le processus de racémisation des chlorosilanes pourrait s'effectuer par l'intermédiaire d'une extension de la coordination au niveau de l'atome de silicium,<sup>15-17</sup> soit par un intermédiaire octaédrique, soit par un ion siliconium pentacoordonné. Corriu *et al.*<sup>15,17</sup> ayant observé que la racémisation d'un chlorosilane cyclique était beaucoup plus facile que celle des chlorosilanes linéaires, il est probable que la vitesse de stéréomutation des chlorosilacyclobutanes soit très élevée à la fois par suite de la structure cyclobutanique du substrat (Fig 1) qui favorise la formation d'un silicium penta- ou hexacoordonné, et du milieu réactionnel (alcool, amine, chlorure d'hydrogène) favorable à ce processus.<sup>15-19</sup>

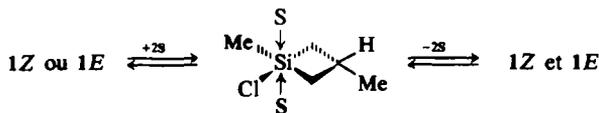


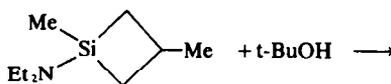
Fig 1. Intermédiaire possible envisagé pour la stéréomutation des chlorosilacyclobutanes (exemple du composé 1) favorisé par leur structure cyclobutanique. Un ion siliconium pentacoordonné avec deux réactifs S en position diaxiale<sup>17</sup> ne peut être construit sans une déformation importante de l'angle C-Si-C cyclobutanique, et paraît moins probable (S: réactif racémisant)

En outre, si la racémisation des chlorosilanes linéaires fait intervenir deux énantiomères de même stabilité, la stéréomutation des chlorosilacyclobutanes  $\alpha$  ou  $\beta$  méthylés peut conduire à deux isomères de stabilité différente. Ainsi, lors de l'élimination des deux molécules de réactif racémisant S (Fig 1) à partir de l'état de transition, c'est le chlorosilacyclobutane thermodynamiquement le plus stable qui sera formé préférentiellement. Ceci a été observé dans la plupart des cas: 2 ( $r = 64/36$ ), 5 ( $r = 60/40$ ) et 6 ( $r = 45/55$ ).

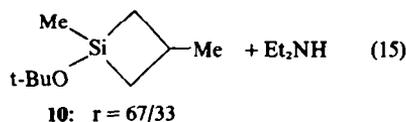
En ce qui concerne la formation d'un alcoxy-silacyclobutane préférentiel lors de l'alcoolyse des chlorosilacyclobutanes 1, 2, 5 et 6, le rendement de la substitution étant élevé et le rapport des stéréoisomères alcoylés de 60/40 à 10/90 à partir de chlorosilacyclobutanes peu ou pas enrichis en l'un des deux isomères, nous devons envisager la substitution préférentielle de l'atome de chlore dans l'un de ces deux isomères. En accord avec Corriu et Lanneau<sup>22</sup> qui ont mis en évidence la mentholyse stéréosélective d'un chlorosilane linéaire, et considérant l'équilibre de stéréomutation des chlorosilacyclobutanes plus rapide que la vitesse d'alcoolyse, on peut admettre pour la réaction d'alcoolyse stéréosélective un schéma tel que celui de la Fig 2.

Cette hypothèse mécanistique est en accord avec

la réaction d'alcoolyse d'un aminosilacyclobutane d'une part, et la chloration d'un alcoxy-silacyclobutane d'autre part. En effet, l'aminosilacyclobutane 17, enrichi à 67% en stéréoisomère Z conduit, par la réaction de t-butanolyse, à l'alcoxy-silacyclobutane 10 enrichi à 67%, et non à 80% comme lors de la réaction (6), en stéréoisomère Z:



17:  $r = 67/33$



10:  $r = 67/33$

En outre, l'impossibilité d'obtenir le chlorosilacyclobutane 1 enrichi en un stéréoisomère par chloration du composé 10 ( $r = 80/20$ ) à l'aide du chlorure de benzoyle ou du trichlorure de phosphore selon Kriner<sup>26</sup> (réaction 16), est due à une stéréomutation très rapide du chlorosilacyclobutane 1.

Enfin, il reste une indétermination quant à la stéréochimie de la réaction d'alcoolyse des chlorosilacyclobutanes. Il est établi que pour les chlorosi-

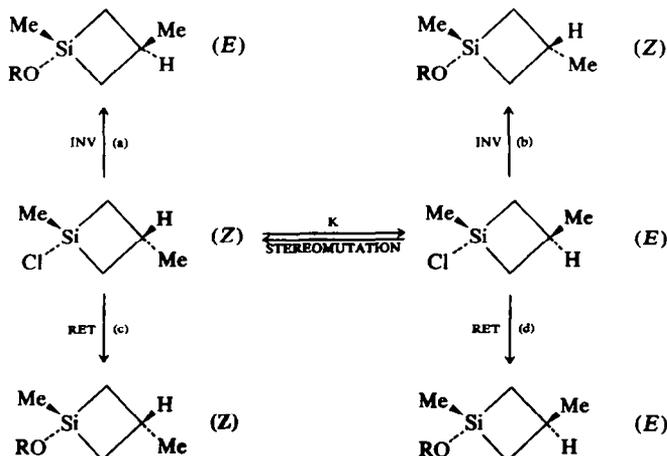


Fig 2. Schéma proposé pour l'alcoolyse stéréosélective du chlorosilacyclobutane 1.

lanes linéaires<sup>18,23</sup> ou cycliques<sup>20,21</sup> l'action d'un alcool sur un chlorosilane asymétrique aboutit à une inversion de la configuration du silicium, et le mécanisme proposé est du type  $SN_2-Si$ , avec participation des orbitales  $3d$  vacantes du silicium à un état de transition pentacoordonné. En série silacyclobutanique, cette stéréochimie ne pourra être connue qu'après la synthèse de dérivés substitués du chloro-1 silacyclobutane à stéréoisomère préférentiel. Si, comme pour les autres chlorosilanes, l'alcoolyse des chlorosilacyclobutanes se fait avec inversion de la configuration du silicium, on peut considérer que les réactions (a) et (b) de la Fig 2 rendent compte du mécanisme d'alcoolyse stéréosélective des chloro-1 silacyclobutanes.

Les résultats comparables que nous avons obtenus par aminolyse des chlorosilacyclobutanes **1**, **2**, **5** et **6**, à la fois quant à la stéréosélectivité des réactions et à la configuration des aminosilacyclobutanes, identique à celle des alcoxysilacyclobutanes, semblent indiquer une analogie de mécanisme réactionnel au cours de l'alcoolyse et de l'aminolyse précédentes. Sommer et Citron<sup>24</sup> ont aussi envisagé cette analogie lors de l'aminolyse de l' $\alpha$ -naphthylphénylméthylchlorosilane.

#### CONCLUSION

L'alcoolyse et l'aminolyse stéréosélectives de dérivés méthylés du chloro-1 silacyclobutane feraient intervenir la stéréomutation de ces chlorures dans le milieu réactionnel, et la plus grande réactivité d'un isomère chloré vis à vis des alcools

et des amines. Le rapport des stéréoisomères *Z* et *E* ainsi obtenus, qui varie de 60/40 à 10/90, est fonction de l'encombrement du groupe substituant et de la position du groupe méthyle sur le cycle, les dérivés  $\alpha$ -méthylés conduisant à des réactions plus stéréosélectives que les dérivés  $\beta$ -méthylés.

Les alcoxy-1 et amino-1 silacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel permettent, par le moyen de réactions de substitution stéréosélectives, de préparer d'autres dérivés à stéréoisomère préférentiel dont quelques exemples sont rassemblés dans la partie II de ce travail.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 457; la position des bandes d'absorption est indiquée en nombre d'onde. Les spectres de résonance protonique ont été réalisés sur appareils Varian A 60, T 60 et H A 100. Les déplacements chimiques sont exprimés en unité  $\delta \times 10^{-6}$  par rapport au tétraméthylsilane.

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées sur appareils Aerograph A 90 P (gaz vecteur He, détection thermique) et Girde 75 (gaz vecteur azote, détection par ionisation de flamme): colonne A: 20% SE 30/chrom. W,  $20' \times \frac{1}{8}''$ ; colonne B: 20% hexadécane/chrom. W,  $20' \times \frac{1}{8}''$ .

Les chromatographies préparatives en phase gazeuse ont été effectuées sur appareil Varian-Aerograph 712 (gaz vecteur azote, détection par ionisation de flamme): colonne C: 15% SE 30/chrom. W,  $50' \times \frac{1}{8}''$ .

Les microanalyses des nouveaux silacyclobutanes préparés ont été réalisées au Laboratoire Central du C.N.R.S. à Thiais, et sont en accord avec les formules proposées.

Tableau 1. Principales caractéristiques de résonance protonique\* des silacyclobutanes préparés, et pourcentage de stéréoisomères

Composé	$\delta(SiMe)^b$	$i^c$	$\delta(SiH)$	$i^c$	Z(%)	E(%)	
<b>1</b>	0.60	0.66	1		50	50	
<b>2</b>	0.54	0.60	0.56		64	36	
<b>5</b>				5.30 5.60	1.5	60	40
<b>6</b>				5.10 5.40	1.22	45	55
<b>7</b>	0.22	0.28	1.85		65	35	
<b>8</b>	0.20	0.28	2.32		70	30	
<b>9</b>	0.20	0.28	2.32		70	30	
<b>10</b>	0.22	0.30	4.00		80	20	
<b>11</b>	0.17	0.22	4.00		20	80	
<b>12</b>	0.16	0.24	9.00		10	90	
<b>13</b>				4.97 5.40	1.85	65	35
<b>14</b>				4.73 5.20	5.70	15	85
<b>15</b>	0.30	0.33	1.22		45	55	
<b>16</b>	0.21	0.28	1.50		60	40	
<b>17</b>	0.22	0.28	2.00		67	33	
<b>18</b>	0.16	0.20	4.00		20	80	
<b>19</b>				4.50 4.93	2.70	73	27
<b>20</b>				4.53 4.95	3.00	25	75

\*Les déplacements chimiques,  $\delta \times 10^{-6}$  par rapport au TMS, ont été mesurés à 60 MHz dans  $CCl_4$ , sauf pour les composés **5** et **6**, dans  $C_6H_6$ .

<sup>b</sup>Les signaux SiMe sont des singulets.

<sup>c</sup>Intensités relatives des signaux.

**Synthèse des chlorosilacyclobutanes. Réactions (1) à (5).**

**Méthode générale de cyclisation.** Dans un réacteur de 6 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, et d'un joint étanche à mercure permettant l'agitation mécanique, on introduit 36 g (1.5 at g) de magnésium en poudre, 1 l d'éther anhydre et un cristal d'iode. Une mole de chlorosilane linéaire diluée dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther est ajoutée par l'ampoule à brome. La solution portée à reflux et agitée se décolore puis se trouble. Un abondant précipité de chlorure de magnésium se forme, rendant la solution de plus en plus pâteuse. Afin de maintenir l'agitation pendant les 3 semaines que dure la cyclisation, il faut diluer progressivement avec 4 l d'éther la solution qui est ensuite filtrée. Le précipité est lavé 3 fois avec 1 l d'éther anhydre. La solution étherée est distillée.

**Diméthyl-1,3-chloro-1 silacyclobutane 1.** On traite 205 g (1 mole) de (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylidichlorosilane par 36 g (1.5 at g) de magnésium. Poids de silacyclobutane 1 obtenu 94 g (Rdt. 70%) E<sub>b</sub>, 61–63°/110 mm (Litt.\* E<sub>b</sub>, 118°/740 mm). RMN (CCL<sub>4</sub>): deux singulets SiMe à  $\delta = 0.60$  et 0.66 ppm, d'intensités égales; deux doublets CMe à  $\delta = 1.17$  et 1.23 ppm ( $J = 7$  Hz) d'intensités égales.

**Diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane 2.** On traite 205 g (1 mole) de (chloro-3 butyl) méthylidichlorosilane préparé à partir du méthylidichlorosilane et du chloro-3 butène-1 (Rdt. 78%, E<sub>b</sub>, 80–82°/16 mm), par 36 g de magnésium. Poids de silacyclobutane 2 obtenu 90 g (Rdt. 67%) E<sub>b</sub>, 62–64°/120 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): deux singulets SiMe à  $\delta = 0.54$  et 0.60 ppm, d'intensités relatives 36/64; deux doublets CMe différenciés à 100 MHz ( $\delta = 1.10$  ppm,  $\Delta\nu = 1.5$  Hz,  $J = 6.5$  Hz,  $J' = 7$  Hz), le plus intense étant situé à champ fort.

**Méthyl-3 silacyclobutane 3 et méthyl-2 silacyclobutane 4.** Ces composés sont obtenus par réduction à l'aide de 12.1 g (0.32 mole) d'aluminiumhydruure de lithium, au sein de l'oxyde de butyle, de 98.6 g (0.635 mole) de dichloro-1,1 méthyl-3 silacyclobutane ou de dichloro-1,1 méthyl-2 silacyclobutane.<sup>13</sup> Rdt. 65% RMN (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): massif SiH à  $\delta = 4.55$  (3) et 4.50 (4).

**Méthyl-3 chloro-1 silacyclobutane 5.** 36.1 g (0.42 mole) de méthyl-3 silacyclobutane dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont agités mécaniquement dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant. Par l'ampoule à brome on additionne très lentement 109 g (0.42 mole) de tétrachlorure d'étain. La réaction se poursuit à température ambiante pendant 24 h. Le chlorure stanneux est filtré, la solution distillée. On obtient 27.4 g de composé 5. Rdt. 54%. E<sub>b</sub>, 62–66°/240 mm. RMN (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): deux massifs SiH à  $\delta = 5.60$  et 5.30 ppm, d'intensités relatives 40/60; doublets CMe à  $\delta = 1.00$  et 0.92 ppm. IR (film liquide): Si-H, 2160 cm<sup>-1</sup>;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-silacyclobutane,<sup>4</sup> 1130 cm<sup>-1</sup>.

**Méthyl-2 chloro-1 silacyclobutane 6.** Même technique à partir de 26 g (0.3 mole) de méthyl-2 silacyclobutane et 78.5 g (0.3 mole) de tétrachlorure d'étain. On obtient 29.3 g de composé 6. Rdt. 58%. E<sub>b</sub>, 62–65°/230 mm. RMN (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): deux massifs SiH à  $\delta = 5.40$  et 5.10 ppm, d'intensités relatives 45/55. IR (film liquide): Si-H, 2160 cm<sup>-1</sup>;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-silacyclobutane, 1130 cm<sup>-1</sup>. CPV (colonne A, 100°):  $t_1/t_2 = 0.926$ ;  $i_1/i_2 = 55/45$ .

**Synthèse des Alcoxy- et Aminossilacyclobutanes**

**Méthode générale d'alcoolyse des chlorosilacyclobutanes. Réactions (6) à (10).** Le chlorosilacyclobutane et une quantité équimoléculaire d'amine tertiaire sont dilués 10 fois dans du pentane anhydre, et agités mécaniquement dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. On additionne lentement une quantité équimoléculaire d'alcool diluée 2 fois dans du pentane. La solution est ensuite portée à reflux. La réaction dure au moins 20 jours pour les alcools les plus encombrés. Le précipité de chlorhydrate d'amine est filtré, lavé au pentane, et la solution distillée. La plupart de ces réactions peuvent être suivies par chromatographie en phase vapeur (colonne A).

**Diméthyl-1,3 méthoxy-1 silacyclobutane 7.** Réactifs: 10 g (0.074 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane; 2.4 g (0.076 mole) de méthanol et 9.6 g (0.076 mole) de quinoléine. Poids de 7 obtenu: 7.3 g (Rdt. 75%) E<sub>b</sub>, 66–67°/160 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): OMe,  $\delta = 3.48$  ppm (singulet); CMe,  $\delta = 1.17$  et 1.12 ppm (doublets); SiMe,  $\delta = 0.28$  et 0.22 ppm (singulets d'intensités relatives 35/65). IR (film liquide): Si-Me, 1252 cm<sup>-1</sup>;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-silacyclobutane, 1130 cm<sup>-1</sup>. CPV (colonne A, 90°):  $t_1/t_2 = 0.944$ . La chromatographie préparative (colonne C) a été réalisée sur le composé 7, et a permis d'enrichir celui-ci en stéréoisomère préférentiel:  $r = 90/10$ .

**Diméthyl-1,3 cyclohexoxy-1 silacyclobutane 8** Réactifs: 8 g (0.059 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane; 6 g (0.059 mole) de cyclohexanol et 8.1 g (0.059 mole) de quinoléine. Poids de 8 obtenu: 11.1 g. Rdt. 95%. E<sub>b</sub>, 92–95°/12 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): massif CH-O à  $\delta = 3.7$  ppm; singulets SiMe à  $\delta = 0.28$  et 0.20 ppm d'intensités relatives 30/70. CPV (colonne A, 160°):  $t_1/t_2 = 0.950$ ;  $i_1/i_2 = 70/30$ .

**Diméthyl-1,3 isopropoxy-1 silacyclobutane 9.** Réactifs: 8 g (0.059 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane; 3.6 g (0.059 mole) d'isopropanol et 8.1 g (0.059 mole) de quinoléine. Poids de 9 obtenu: 8.4 g (Rdt. 90%) E<sub>b</sub>, 72–74°/90 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): proton CH-O à  $\delta = 4.07$  ppm (septuplet); CMe<sub>2</sub>,  $\delta = 1.15$  ppm (doublet); SiMe,  $\delta = 0.28$  et 0.20 ppm (singulets d'intensités relatives 30/70). CPV (colonne A, 120°):  $t_1/t_2 = 0.950$ ;  $i_1/i_2 = 70/30$ .

**Diméthyl-1,2 tertibutoxy-1 silacyclobutane 10** Réactifs: 55.75 g (0.414 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane; 30.7 g (0.414 mole) de t-butanol et 55 g (0.414 mole) de quinoléine. Poids de 10 obtenu: 64.3 g (Rdt. 90%). E<sub>b</sub>, 84–86°/75 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): CMe<sub>3</sub>,  $\delta = 1.29$  ppm (singulet); SiMe,  $\delta = 0.30$  et 0.22 ppm (singulets d'intensités relatives 20/80). CPV (colonne A, 140°):  $t_1/t_2 = 0.950$ ;  $i_1/i_2 = 80/20$ .

**Diméthyl-1,2 méthoxy-1 silacyclobutane 11.** Réactifs: 5 g (0.037 mole) de diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane; 1.2 g (0.038 mole) de méthanol et 4.8 g (0.038 mole) de quinoléine. Poids de 11 obtenu: 2.4 g (Rdt. 50%) E<sub>b</sub>, 75–77°/135 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): OMe,  $\delta = 3.60$  et 3.52 ppm (singulets d'intensités relatives 20/80); SiMe,  $\delta = 0.22$  et 0.17 ppm (singulets d'intensités relatives 20/80). CPV (colonne A, 90°):  $t_1/t_2 = 0.790$ ;  $i_1/i_2 = 80/20$ .

**Diméthyl-1,2 tertibutoxy-1 silacyclobutane 12** Réactifs: 4 g (0.030 mole) de diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane; 2.2 g (0.030 mole) de t-butanol et 4 g (0.030 mole) de quinoléine. Poids de 12 obtenu: 4.4 g (Rdt. 85%) E<sub>b</sub>, 85–88°/68 mm. RMN (CCL<sub>4</sub>): CMe<sub>3</sub>,  $\delta = 1.2$  ppm (singulet); SiMe,  $\delta = 0.24$  et 0.16 ppm (singulets d'intensités relatives 10/90). CPV (colonne A, 155°):  $t_1/t_2 = 0.724$ ;  $i_1/i_2 = 90/10$ .

**Méthyl-3 tertibutoxy-1 silacyclobutane 13.** Réactifs:

\* Rapport des temps de rétention.

† Rapport des intensités des pics.

10 g (0.083 mole) de méthyl-3 chloro-1 silacyclobutane; 6.2 g (0.083 mole) de t-butanol et 11 g (0.083 mole) de quinoléine. Poids de 13 obtenu: 9.8 g (Rdt. 75%)  $E_b$  66–68°/72 mm. RMN (CCL): massifs SiH à  $\delta = 5.40$  et 4.97 ppm d'intensités relatives 35/65;  $CMe_3$ ,  $\delta = 1.3$  ppm (singulet). IR (film liquide): Si-H, 2115  $cm^{-1}$  (épaule);  $\alpha-CH_2-Si$  silacyclobutane, 1130  $cm^{-1}$ .

**Méthyl-2 tertibutoxy-1 silacyclobutane 14.** Réactifs: 6.3 g (0.053 mole) de méthyl-2 chloro-1 silacyclobutane; 3.9 g (0.053 mole) de t-butanol et 6.8 g (0.053 mole) de quinoléine. Poids de 14 obtenu: 3.35 g (Rdt. 40%)  $E_b$  67–68°/76 mm. RMN (CCL): massifs SiH à  $\delta = 5.20$  et 4.73 d'intensités relatives 15/85;  $CMe_3$ ,  $\delta = 1.23$  ppm (singulet). IR (film liquide): Si-H, 2100  $cm^{-1}$  (épaule);  $\alpha-CH_2-Si$  silacyclobutane, 1130  $cm^{-1}$ .

**Diméthyl-1,2 phénoxy-1 silacyclobutane 15.** Réactifs: 3 g (0.022 mole) de diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane; 2.1 g (0.022 mole) de phénol et 2.3 g (0.022 mole) de triéthylamine. Poids de 15 obtenu: 2.2 g. (Rdt. 52%)  $E_b$  97–99°/10 mm.

#### Méthode générale d'aminolyse des chlorosilacyclobutanes. Réactions (11) à (14)

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à eau pour la diéthylamine, au méthanol à  $-40^\circ$  pour la diméthylamine, on introduit le chlorosilacyclobutane dilué 10 fois dans du pentane. La solution est agitée mécaniquement. L'amine diluée 10 fois dans le pentane est additionnée lentement par l'ampoule à circuit réfrigérant. Dès le début de l'addition un abondant précipité se forme. La solution est maintenue à reflux pendant 7 jours, puis filtrée et distillée.

**Diméthyl-1,3 diméthylamino-1 silacyclobutane 16** Réactifs: 40.6 g (0.266 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane et 29.8 g (0.66 mole) de diméthylamine. Poids de 16 obtenu: 27 g (Rdt. 71%)  $E_b$  84–88°/82 mm. RMN (CCL):  $NMe_2$ ,  $\delta = 2.54$  ppm (singulet);  $CMe$ ,  $\delta = 1.15$  et 1.10 ppm (doublets); SiMe,  $\delta = 0.28$  et 0.21 ppm (singulets d'intensités relatives 40/60).

**Diméthyl-1,3 diéthylamino-1 silacyclobutane 17** Réactifs: 7.3 g (0.054 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane et 8.7 g (0.119 mole) de diéthylamine. Poids de 17 obtenu: 6.95 g. (Rdt. 75%)  $E_b$  77–79°/29 mm. RMN (CCL):  $N-CH_2$ ,  $\delta = 2.9$  ppm (quartet);  $N-C-Me$ ,  $\delta = 1.0$  (triplet); SiMe,  $\delta = 0.28$  et 0.22 ppm (singulets d'intensités relatives 33/67).

**Diméthyl-1,2 diméthylamino-1 silacyclobutane 18** Réactifs: 8 g (0.059 mole) de diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane et 6.4 g (0.143 mole) de diméthylamine. Poids de 18 obtenu: 5.9 g (Rdt. 70%)  $E_b$  70–75°/80 mm. RMN (CCL):  $NMe_2$ ,  $\delta = 2.62$  et 2.55 (singulets d'intensités relatives 20/80); SiMe,  $\delta = 0.20$  et 0.16 ppm (singulets d'intensités relatives 20/80).

**Méthyl-3 diméthylamino-1 silacyclobutane 19** Réactifs: 3 g (0.025 mole) de méthyl-3 chloro-1 silacyclobutane et 4.5 g. (0.1 mole) de diméthylamine. Poids de 19 obtenu: 1.94 g (Rdt. 60%)  $E_b$  72–76°/96 mm. RMN (CCL): massifs SiH à  $\delta = 4.93$  et 4.50 ppm d'intensités relatives 27/73;  $NMe_2$ ,  $\delta = 2.4$  (singulet épaulé);  $CMe$ ,  $\delta = 1.13$  et 1.08 ppm (doublets). IR (film liquide): Si-H, 2120  $cm^{-1}$ ;  $\alpha-CH_2-Si$  silacyclobutane, 1132  $cm^{-1}$ .

**Méthyl-2 diméthylamino-1 silacyclobutane 20** Réactifs: 3 g (0.025 mole) de méthyl-2 chloro-1 silacyclobutane et 4.5 g (0.1 mole) de diméthylamine. Poids de 20 obtenu: 2.0 g (Rdt. 62%)  $E_b$  72–76°/91 mm. RMN (CCL): massifs SiH à  $\delta = 4.95$  et 4.53 ppm d'intensités relatives

25/75;  $NMe_2$ ,  $\delta = 2.55$  et 2.60 (intensités relatives 75/25);  $CMe$ ,  $\delta = 1.15$  et 1.10 (doublets). IR (film liquide): Si-H 2120  $cm^{-1}$ ;  $\alpha-CH_2-Si$  silacyclobutane, 1132  $cm^{-1}$ .

#### Alcoolyse d'un aminosilacyclobutane. Réaction (15).

Dans un ballon de 50  $cm^3$  surmonté d'un réfrigérant on introduit 4 g (0.023 mole) de diméthyl-1,3 diéthylamino-1 silacyclobutane 17, et 1.73 g (0.023 mole) de t-butanol. La réaction est faiblement exothermique. On recueille par distillation 3.33 g de diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane 10 (Rdt. 84%) RMN (CCL): spectre semblable à celui du composé 10 issu de la réaction (6) de t-butanolysse du chlorure 1, mais les singulets SiMe à  $\delta = 0.30$  et 0.22 ppm sont dans le rapport 33/67, comme dans le composé 17 de départ.

#### Chloration d'un alcooxysilacyclobutane. Réaction (16).

Dans un ballon de 50  $cm^3$  surmonté d'un réfrigérant on introduit 3 g (0.017 mole) de diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane 10 issu de la réaction (6) ( $r = 80/20$ ), 2.5 g (0.17 mole) de chlorure de benzoyle et un cristal de chlorure ferrique. Le mélange est chauffé 5 min au bain marie à  $80^\circ$ . La réaction démarre et est presque instantanée. Le diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane 1 formé est séparé par distillation. Rdt. 85%. RMN (CCL): SiMe,  $\delta = 0.66$  et 0.50 ppm, singulets d'égalés intensités.

Dans un ballon de 50  $cm^3$  surmonté d'un réfrigérant on introduit 3 g (0.017 mole) de composé 10 comme précédemment, et 2.75 g (0.02 mole) de trichlorure de phosphore. La réaction est exothermique. Rdt. 90%. Le spectre de RMN du chlorure 1 formé est identique à celui du même composé issu de la réaction précédente.

#### BIBLIOGRAPHIE

- J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Letters* 525 (1972)
- J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres et M. Joly, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris Ser. C* 275, 1049 (1972)
- D. Seyferth, Houn-Min Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.* 50, 39 (1973)
- R. Damrauer, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 8, 67 (1972)
- A. D. Petrov, V. A. Ponomarenko, B. A. Sokolov et G. O. Odabashyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1206 (1957)
- P. G. Campbell, *Diss. Abstr.* 16, 27 (1956)
- D. R. Weyenberg et L. E. Nelson, *J. Org. Chem.* 30, 2618 (1965)
- L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, Yu. V. Baurova, V. M. Vdovin et P. L. Grinberg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 177, 1084 (1967)
- J. Laane et R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* 48, 1508 (1968)
- J. Laane, *Spectrochim. Acta A* 26, 517 (1970)
- V. T. Aleksanyan, G. M. Kuz'Yants, V. M. Vdovin, P. L. Grinberg et O. V. Kuz'Min, *J. Struct. Chem.* 10, 397 (1969)
- W. C. Pringle, Jr., *J. Chem. Phys.* 54, 4979 (1971)
- J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joly, *J. Organometal. Chem.* 25, 367 (1970)
- N. S. Nametkin et T. I. Chernysheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 178, 1332 (1968)
- R. Corriu, M. Leard et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2555 (1968)
- F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.* 24, 101 (1970)

- <sup>17</sup>M. Henner-Leard, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1973
- <sup>18</sup>L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw Hill, New York (1965)
- <sup>19</sup>L. H. Sommer, F. O. Stark et K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5683 (1964)
- <sup>20</sup>R. Corriu et J. Masse, *Chem. Comm.* 1287 (1967); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1373 (1968), 3491 (1969); *Tetrahedron Letters* 5197 (1968)
- <sup>21</sup>J. Masse, *Thèse*, Université de Poitiers, 1969
- <sup>22</sup>R. J. P. Corriu et G. F. Lanneau, *Tetrahedron Letters* 2771 (1971)
- <sup>23</sup>L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Lloyd, C. L. Frye et K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 857 (1967)
- <sup>24</sup>L. H. Sommer et J. D. Citron, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5797 (1967)
- <sup>25</sup>V. S. Mastryukov, *Kem. Kozlem.* **37**, 371 (1972); *Chem. Abstr.* **78**, 28670c (1973)
- <sup>26</sup>W. A. Kriner, *J. Org. Chem.* **29**, 1601 (1964)