

STEREOCHIMIE D'HETEROCYCLES DU GROUPE IVB—II^a SYNTHESES STEREOSELECTIVES D'HYDROGENO-1 ET D'ALKYL-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—La réaction entre le *n*-butyllithium et les diméthyl-1,2 (ou 1,3) *t*-butoxy-1 sila-1 cyclobutanes a lieu avec rétention de la configuration du silicium, et conduit à un mélange *Z/E* (10/90 ou 80/20) de diméthyl-1,2 (ou 1,3) *n*-butyl-1 sila-1 cyclobutanes. La méthylation des méthyl-2 (ou 3) *t*-butoxy-1 sila-1 cyclobutanes (*Z/E* = 15/85 ou 65/35) par l'iodure de méthylmagnésium donne un mélange *Z/E* (15/85 ou 65/35) de diméthyl-1,2 (ou 1,3) sila-1 cyclobutanes. Les configurations proposées pour les silacyclobutanes substitués sont étayées par des données spectroscopiques (RMN) et des résultats chimiques (corrélations de configuration et stéréomutation d'hydrogénosilacyclobutanes).

Abstract—The reaction between *n*-butyllithium and 1,2 (or 1,3)-dimethyl-1-*t*-butoxy-1-silacyclobutanes proceeds with retention of configuration at silicon, and yields 10/90 (or 80/20) *Z/E* mixture of 1,2 (or 1,3)-dimethyl-1-*n*-butyl-1-silacyclobutanes. Methylation of 2 (or 3)-methyl-1-*t*-butoxy-1-silacyclobutanes (*Z/E* = 15/85 or 65/35) by methylmagnesium iodide gives 15/85 (or 65/35) *Z/E* mixture of 1,2 (or 1,3)-dimethyl-1-silacyclobutanes. The proposed configurations for substituted silacyclobutanes are supported by spectroscopic data (RMN) and chemical results (correlation of configuration and stereomutation of hydrogenosilacyclobutanes).

INTRODUCTION

Nous avons précédemment effectué l'alcoolyse et l'aminolyse stéréosélectives des diméthyl-1,2 (ou 1,3) chloro-1 silacyclobutanes, et des méthyl-2 (ou 3) chloro-1 silacyclobutanes,^{2,3} et préparé ainsi les premiers silacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel.

Nous décrivons ici la synthèse d'hydrogénosilacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel qui conviennent particulièrement à l'étude de la stéréochimie des réactions au niveau de l'atome de silicium. Les stéréomutations thermiques de ces dérivés sont en accord avec les configurations attribuées aux stéréoisomères préférentiels décrits dans la partie I de ce travail.

D'autre part, afin d'élucider la stéréochimie des réactions d'insertion des oxydes de soufre⁴ et du dichlorocarbène⁵ dans la liaison Si-C cyclobutanique, les dérivés alcoylés ou aminés conduisant à des réactions particulières,⁶ nous avons envisagé de préparer les diméthyl-1,2 (ou 1,3) *n*-butyl-1 silacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel.

La cyclisation du (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylchlorosilane à l'aide du magnésium, selon la technique précédemment utilisée,³ conduit au diméthyl-1,3 silacyclobutane 21.^a

La réduction par l'aluminohydrure de lithium, au sein de l'éther, du diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane³ (*r* = 50/50) permet d'obtenir aussi le diméthyl-1,3 silacyclobutane 21.

L'analyse par chromatographie en phase vapeur de l'hydrure 21 issu des réactions (17) et (18) montre la présence des deux stéréoisomères *Z* et *E* en quantités égales (voir partie expérimentale). Le spectre de résonance protonique (solvant C₆H₆) confirme cette analyse: deux doublets SiMe à δ 0.21 et 0.18 ppm, deux doublets CMe à δ = 1.15 et 1.12 ppm, et deux massifs SiH centrés à δ = 4.60 et 4.85 ppm, de même intensité.

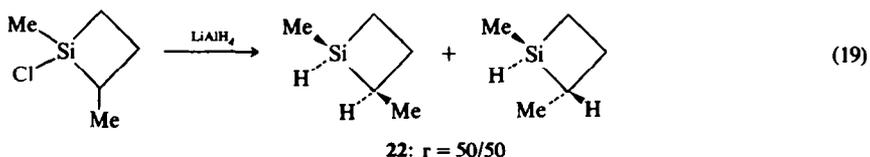
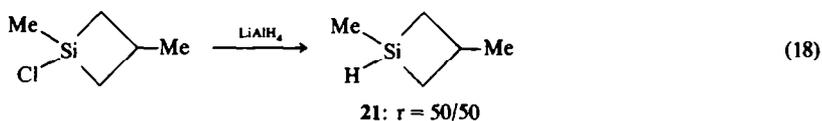
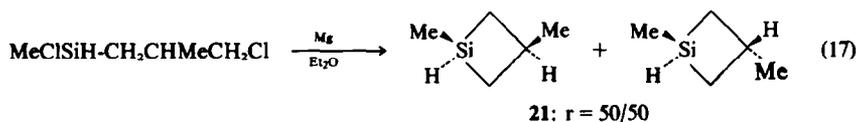
La réduction du diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane³ (*r* = 64/36) par l'aluminohydrure de lithium conduit de même au diméthyl-1,2 silacyclobutane 22.

Les études chromatographique (voir partie expérimentale) et spectrométrique indiquent la présence des deux stéréoisomères 22 *Z* et 22 *E* en quantités égales (spectre de RMN, solvant C₆H₆: deux doublets SiMe à δ = 0.20 ppm peu séparés, $\Delta\nu$ = 0.7 Hz; deux massifs SiH à δ = 4.50 et 4.80 ppm, d'intensités égales).

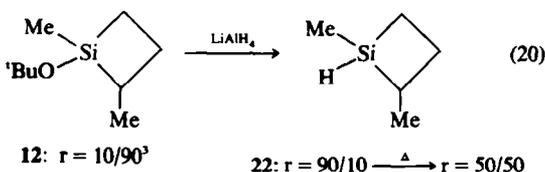
Les réactions (17) à (19) ne conduisant pas à

^a Communication préliminaire voir Réf 1. Partie I, voir Réf 3.

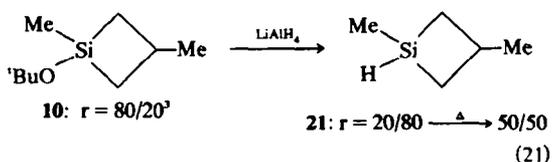
^b Afin de faciliter la discussion sur les corrélations de configuration des silacyclobutanes substitués, les composés et les réactions de cette partie II seront numérotés à la suite de ceux de la partie I.



des hydrogénosilacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel, nous avons pensé pouvoir obtenir des hydrures **21** et **22** par réduction d'un alcoxy-silacyclobutanes présentant un stéréoisomère préférentiel. La réduction, par l'aluminohydru de lithium, du diméthyl-1,2 t-butoxy-1 silacyclobutane à stéréoisomère très préférentiel³ ($r = 10/90$) apparaît stéréosélective à basse température (-70°) en donnant l'isomère de l'hydru **22** le moins retenu sur la colonne chromatographique A, mais cet hydru s'isomérisé quand on laisse le milieu réactionnel revenir à la température ambiante, et au cours de la séparation par distillation:

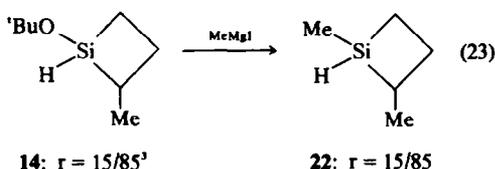
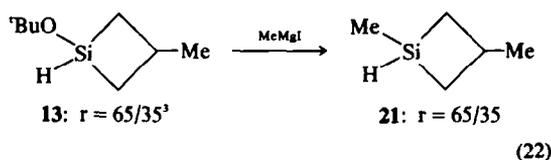


Le comportement de l'hydru **21**, obtenu par réduction du diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane³ ($r = 80/20$), est identique, une stéréomutation au niveau de l'atome de silicium conduisant au mélange **21** *Z* et *E* non enrichi:



Par contre, l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les méthyl-2 (ou 3) t-

butoxy-1 silacyclobutanes³ est stéréosélective, et conduit aux hydru **21** et **22** présentant un rapport d'isomères invariable même au cours de leur distillation sous la pression atmosphérique:

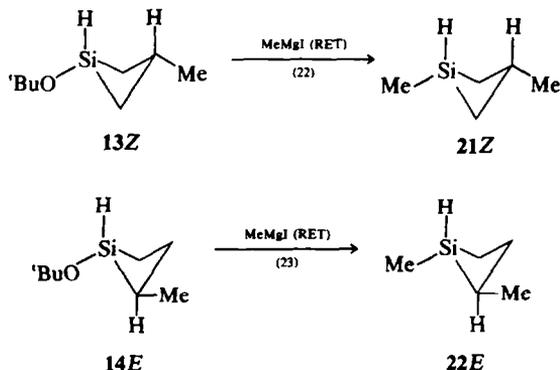


Bien que l'attribution des configurations *Z* et *E* en série silacyclobutanique n'ait pas encore été réalisée sans ambiguïté, les configurations précédemment proposées pour les stéréoisomères préférentiels sont en accord avec les règles de l'analyse conformationnelle appliquées au cycle silacyclobutanique plissé.³ Ainsi, les positions et les intensités relatives des signaux de résonance protonique SiMe et SiH permettent de préciser la stéréochimie des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium, et d'établir des corrélations de configuration.

Par exemple, le signal de RMN du proton SiH le plus intense pour les hydru **13** et **21** (réaction **22**) d'une part, **14** et **22** (réaction **23**) d'autre part, est situé à champ fort par rapport à l'autre signal SiH

(Tableau 2), ce qui fait intervenir une rétention de la configuration du silicium au cours des réactions (22) et (23). Corriu et Massé⁷ ont récemment observé sur un alcoxy-cyclosilane asymétrique la même stéréosélectivité lors de la réaction de l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther éthylique.

L'alcoxyhydrure 13 de configuration *Z*³ donnerait donc, par la réaction (22), l'hydrure 21 *Z*, et l'alcoxyhydrure 14 de configuration *E*³, par la réaction (23), l'hydrure 22 *E*. Ces stéréoisomères 21 *Z* et 22 *E* permettant une orientation diéquatoriale des groupes méthyles sont les plus stables:



En ce qui concerne les réactions (20) et (21), la réduction par LiAlH₄ des alcoxy-silanes linéaires⁸⁻¹⁰ et cycliques^{11,12} ayant lieu avec rétention de la configuration du silicium, les alcoxy-silacyclobutanes 10 *Z* et 12 *E* conduisent respectivement par réduction aux hydrides 21 *E* et 22 *Z* qui, moins stables que les isomères 21 *Z* et 22 *E*, subissent une stéréomutation dans le milieu réactionnel.

Il est possible que cette stéréomutation ait lieu dans le milieu réactionnel fortement nucléophile, par l'intermédiaire d'une pentacoordination du silicium; toutefois, il faut noter que les hydrides 21 (*r* = 65/35) et 22 (*r* = 15/85) issus des réactions (22) et (23) ne subissent pas de stéréomutation en présence d'aluminohydrure de lithium au reflux de l'éther éthylique.

Les résultats expérimentaux précédents (réactions 20 à 23) et les stéréomutations des

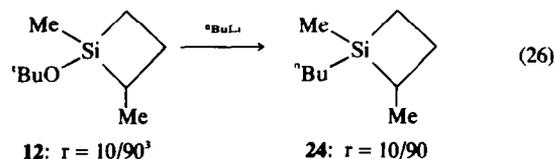
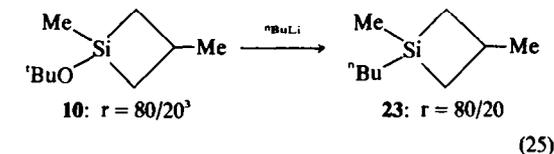
hydrogénosilacyclobutanes semblent en parfait accord avec l'attribution des configurations des stéréoisomères préférentiels des dérivés 10, 12, 13, 14, et, par conséquent, de tous les alcoxy-1 et amino-1 silacyclobutanes préparés au cours de la première partie de ce travail (Réf 3, Tableau 1).

Contrairement aux réactions d'alcoolyse et d'aminolyse,³ l'alkylation, par le *n*-butyllithium ou le bromure de *n*-butylmagnésium, du diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane n'est pas stéréosélective:

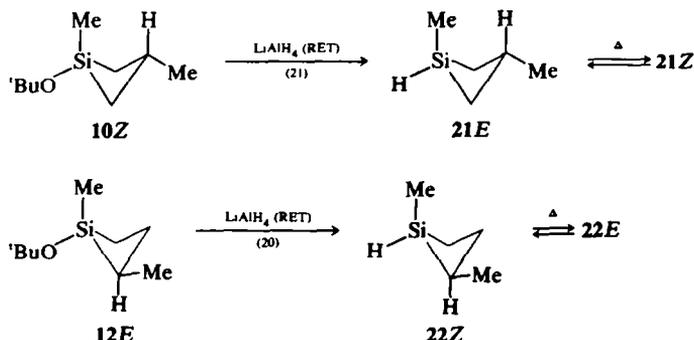


Le spectre de résonance protonique du composé 23 issu de cette réaction présente à 100 MHz (solvant CCl₄) deux singulets SiMe à δ = 0·20 et 0·22 ppm, de même intensité.

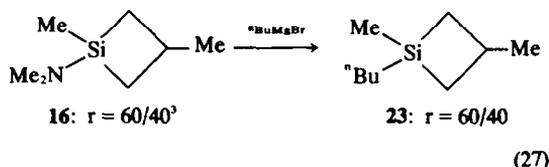
P'ar contre, l'action du *n*-butyllithium en solution étherée et hexanique sur les alcoxy-silacyclobutanes α ou β-méthylés conduit, stéréosélectivement, aux diméthyl-1,2 (ou 1,3) *n*-butyl-1 silacyclobutanes:



Les spectres de résonance protonique des composés 23 et 24 issus des réactions (25) et (26) présentent à 100 MHz (solvant CCl₄) deux singulets SiMe à δ = 0·20 et 0·22 ppm (rapport d'intensités 80/20) d'une part, et à δ = 0·18 et 0·20 ppm (rapport d'intensités 90/10) d'autre part.

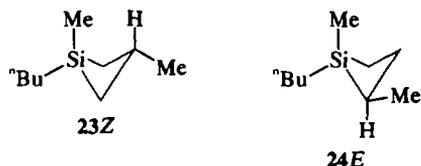


Si le *n*-butyllithium est sans action sur l'aminosilacyclobutane **16**, le bromure de *n*-butylmagnésium donne une réaction stéréosélective:

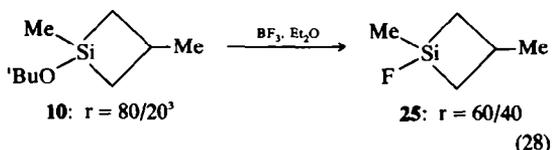


Le spectre de résonance protonique du composé **23** issu de la réaction (27) présente (100 MHz, CCl₄) deux singulets SiMe à $\delta = 0.20$ et 0.22 ppm dans un rapport d'intensités de 60/40.

Corriu et Massé^{12,13} ont montré que la réaction d'un cyclosilane asymétrique alcoxylé conduit, avec le *n*-butyllithium, au dérivé butylé après une réaction très stéréosélective (96% de rétention de la configuration du silicium). Nous avons observé une stéréosélectivité du même ordre au cours des réactions (25) et (26). Les positions et les intensités relatives des signaux de résonance protonique SiMe (Tableau 2) suggèrent une configuration identique pour les composés **10** et **23** d'une part, **12** et **24** d'autre part. Compte-tenu des attributions de configuration réalisées précédemment (partie A ci-dessus et Réf 3), les configurations des stéréoisomères préférés seraient, pour les composés *n*-butylés issus des réactions (25), (26) et (27), la configuration *Z* (**23**) et la configuration *E* (**24**):



Afin de réaliser des corrélations de configuration permettant d'étayer ces hypothèses, nous avons effectué la fluoruration de l'alcoxysilacyclobutane **10** ($r = 80/20$) par l'éthérate de trifluorure de bore:



La stéréochimie de la réaction de cet éthérate sur les alcoxysilanes se caractérise par l'inversion de la configuration du silicium,^{11,12,14,15} mais la stéréosélectivité est parfois peu élevée (70% à partir de R₃Si*O'Bu).¹⁵ L'allure des signaux de résonance protonique (Tableau 2) des groupes méthyles SiMe indique une même configuration pour les composés **10** et **25**, de sorte que la réaction

Tableau 2. Principales caractéristiques de résonance protonique* des silacyclobutanes préparés, et pourcentage de stéréoisomères

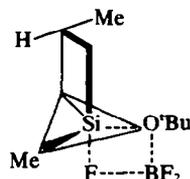
Composé	δ (SiMe) ^b	i^c	δ (SiH)	i^c	Z%	E%
21	0.18 0.21		4.60 4.85	1.85	65	35
22	0.18 0.25		4.50 4.80	5.70	15	85
23	0.20 0.22	4.0			80	20
24	0.18 0.20	9.0			10	90
25	0.37 0.43	1.5			60	40

* Les déplacements chimiques, $\delta \times 10^{-6}$ par rapport au TMS, ont été mesurés à 100 MHz dans CCl₄ (**23**, **24**), dans C₆H₆ (**21**, **22**) et à 60 MHz dans CCl₄ (**25**).

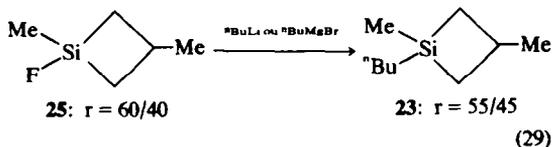
^b Les signaux SiMe sont des singulets (**23**, **24**) ou des doublets (**21**, **22**, **25**).

^c Intensités relatives des signaux.

(28) fait intervenir 66% de rétention de la configuration du silicium. En accord avec Sommer *et al.*¹⁵ qui ont mis en évidence le rétention de la configuration du silicium lors de la chloration d'alcoxysilanes par le trichlorure de bore, la stéréochimie de la réaction (28) peut s'expliquer par un mécanisme SNi-Si, impliquant une coordination O→B, favorisé par la structure cyclobutanique du substrat:



La *n*-butylation d'un fluorosilane par le bromure de *n*-butylmagnésium ou le *n*-butyllithium^{7,13} fait intervenir la rétention de la configuration du silicium; il en est de même de la *n*-butylation du fluorosilacyclobutane **25** par ces réactifs, comme le confirme l'allure des signaux de résonance protonique SiMe du composé **23** issu de cette réaction (singulets à $\delta = 0.20$ et 0.22 ppm, rapport d'intensités 55/45):



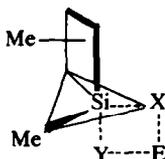
La réaction (29), au cours de laquelle une stéréosélectivité de 75% est observée, indique une même configuration pour les stéréoisomères préférés **10**, **23** et **25**.

CONCLUSION

La plupart des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium ont été interprétées à partir de deux mécanismes fondamentaux, l'un de

type SNi-Si , l'autre de type $\text{SN}_2\text{-Si}^{8,17,18}$ mais les nouveaux aspects de stéréochimie dynamique^{16,17} et les travaux récents de Corriu *et al.*^{7,11,12,14,18,19} sur divers modèles à silicium asymétrique montrent qu'il est difficile d'établir des règles générales de stéréochimie en série organosilicique.

Cependant, toutes les réactions de substitution (parties I et II de ce travail) portant sur les liaisons Si-O, Si-N et Si-F de silacyclobutanes, dont la stéréochimie a pu être analysée (Tableau 3), sont caractérisées par une rétention de la configuration du silicium. L'orientation de la stéréochimie de ces réactions vers la rétention de la configuration du silicium est probablement due à la présence d'un petit cycle favorisant un état de transition du type SNi-Si :



Sommer *et al.*²⁰ pour expliquer la réactivité particulière de la liaison Si-H du méthyl-1 silacyclobutane, et notre laboratoire^{5,21} lors des réactions d'insertion des oxydes de soufre dans la liaison Si-C cyclobutanique, ont déjà envisagé la facilité d'obtention d'un état de transition bipyramidal trigonal pour les réactions impliquant les silacyclobutanes.

Toutefois, une faible stéréosélectivité (réaction 28) ou des stéréomutations (réactions 20 et 21) ont été observées lors de la substitution du groupement encombrant *t*-butoxy par un atome (H ou F) moins volumineux que le groupe méthyle porté par le silicium. La rétention de la configuration de cet atome au cours des réactions 20, 21 et 28 conduit, à partir du stéréoisomère *t*-butoxylé le plus stable, au

*Appareillages analytiques et introduction voir partie I.³

stéréoisomère hydrogéné ou fluoré le moins stable. Après ces résultats, il semble que les contraintes stériques jouent un rôle essentiel (au moins autant que les facteurs électroniques) lors de l'orientation stéréochimique des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium.

Des travaux complémentaires permettant d'envisager les divers facteurs pouvant influencer ces réactions de substitution en série hétérocyclique du groupe IV B sont en cours.

PARTIE EXPERIMENTALE*

Synthèses des diméthyl-1,2 (ou 1,3) silacyclobutanes

(Chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylsilane. Dans un ballon de 1 l muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome on additionne lentement 102.6 g (0.5 mole) de (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylchlorosilane en solution dans 200 cm³ d'éther éthylique anhydre sur une suspension de 9.5 g (0.25 mole) d'aluminiumhydru de lithium dans 300 cm³ d'éther anhydre. La solution est agitée et refroidie à 0° pendant l'addition. L'agitation est maintenue 3 jours à température ambiante. Après hydrolyse et extractions, la phase étherée est séchée sur sulfate de sodium et distillée. On recueille 51 g de (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylsilane. Rdt. 75%. E_b . 139°/760 mm. RMN (CDCl_3): SiH_2 , $\delta = 3.75$ ppm (sextuplet); CH_2Cl , $\delta = 3.4$ ppm (doublet); C-Me, $\delta = 1.1$ ppm (doublet); SiMe, $\delta = 0.15$ ppm (triplet).

(Chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylchlorosilane. Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome on introduit 50.8 g (0.37 mole) de (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylsilane et un cristal de chlorure de zinc. Par l'ampoule à brome une petite fraction des 29.8 g (0.37 mole) d'éther chlorométhyle est additionnée. On chauffe au bain marie jusqu'à l'obtention d'un dégagement d'oxyde de méthyle. Le reste de réactif est introduit de façon à maintenir un dégagement gazeux modéré. A la fin de l'addition on porte au reflux pendant 5 mn. La séparation fournit 44.5 g de (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylchlorosilane. Rdt. 70%. E_b . 91-92°/45 mm. RMN (CCl_4): SiH, $\delta = 4.85$ (massif); CH_2Cl , $\delta = 3.4$ (doublet); CMe, $\delta = 1.1$ (doublet); SiMe, $\delta = 0.52$ ppm (doublet).

Diméthyl-1,3 silacyclobutane 21. Réaction (17). Dans un réacteur de 4 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant relié à un tube à chlorure de calcium, d'un joint

Tableau 3. Stéréochimie de quelques réactions de substitution en série silacyclobutanique

Type et No. du composé	Réactif	Type de produit	Réaction	Réaction	Stéréosélectivité ^c
Si-O'Bu 13	MeMgI/Et ₂ O	Si-Me 21	22	22	RET 100%
Si-O'Bu 14	MeMgI/Et ₂ O	Si-Me 22	23	23	RET 100%
Si-O'Bu 10	"BuLi/Et ₂ O"	Si-"Bu 23	25	25	RET 100%
Si-O'Bu 12	"BuLi/Et ₂ O"	Si-"Bu 24	26	26	RET 100%
Si-O'Bu 10	BF ₃ , Et ₂ O	Si-F 25	28	28	RET 66%
Si-F 25	"BuLi/Et ₂ O	Si-"Bu 23	29	29	RET 75%
Si-F 25	"BuMgBr/Et ₂ O	Si-"Bu 23	29	29	RET 100%
Si-NMe ₂ 16	"BuMgBr/Et ₂ O	Si-"Bu 23	27	27	RET 100%
Si-NMe ₂ 16	"BuOH/C ₂ H ₁₂	Si-O'Bu 10	15 ^b	15 ^b	RET 100%

^a Solution étherée et hexanique.

^b Partie I de ce travail.

^c $\pm 5\%$.

à mercure permettant l'agitation mécanique, et purgé à l'azote, on introduit 3-6 g (0-15 at-g) de magnésium en poudre, 500 cm³ d'éther anhydre et un cristal d'iode. On additionne lentement, au reflux de l'éther, 17-1 g (0-1 mole) de (chloro-3 méthyl-2 propyl) méthylchlorosilane. Après un reflux de 15 jours, la solution est filtrée et distillée sur colonne à bande tournante. On isole 6-5 g de diméthyl-1,3 silacyclobutane **1**. Rdt. 65%. E_b 80-82°/758 mm. RMN (C₆H₆): SiH, $\delta = 4-60$ et 4-85 ppm, massifs de même intensité; CMe, $\delta = 1-12$ et 1-15 ppm (doublets); SiMe, $\delta = 0-21$ et 0-18 ppm (doublets). IR (film liquide): Si-H, 2120 cm⁻¹; α -CH₂-Si silacyclobutane, 1130 cm⁻¹.

Réaction (18). La réduction par 0-75 g (0-018 mole) d'aluminohydru de lithium de 5 g (0-034 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane, au sein de l'éther à température ambiante, fournit, après hydrolyse, extractions et distillation sur colonne à bande tournante, le diméthyl-1,3 silacyclobutane **21** avec un rendement de 73%. Les spectres IR et de RMN sont superposables à ceux du composé issu de la réaction précédente.

Réaction (20). Même technique de réduction à partir de 5 g (0-29 mole) de diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane **10** ($r = 80/20$)³ et 2-8 g (0-075 mole) d'aluminohydru de lithium. Rdt. 75%. La stéréochimie de la réaction est suivie par CPV (colonne A), et on remarque une isomérisation (de -70° à la température ambiante) du diméthyl-1,3 silacyclobutane **21**. Après distillation, la spectre de RMN est identique à celui du silacyclobutane issu des deux réactions précédentes.

Réaction (22). 2 g (0-013 mole) de méthyl-3 t-butoxy-1 silacyclobutane **13** ($r = 65/35$) sont traités par un excès d'iodure de méthylmagnésium (0-025 mole) au sein de l'éther anhydre. Après les opérations habituelles, et rectification sur colonne à bande tournante, on recueille le diméthyl-1,3 silacyclobutane **21** avec un rendement de 70%. Le spectre de RMN (Tableau 2), d'après l'intensité relative des signaux SiH à $\delta = 4-60$ et 4-85 ppm (rapport d'intensités 65/35) indique la présence de deux stéréoisomères. La chromatographie en phase vapeur confirme cette analyse: colonne A (55°) $t_1/t_2 = 0-966$: colonne B (42°): $t_1/t_2 = 0-910$; $i_1/i_2 = 65/35$.

Diméthyl-1,2 silacyclobutane **22**. Les réactions (19), (21) et (23) sont respectivement conduites comme les réactions (18), (20) et (22). Les rendements en diméthyl-1,2 silacyclobutane sont comparables. E_b 85-86°/750 mm. Le spectre de RMN (C₆H₆) du silacyclobutane **22** issu des réactions (19) et (21) présente deux massifs SiH à $\delta = 4-50$ et 4-80 ppm de même intensité. Spectre IR (film liquide): Si-H, 2110 cm⁻¹; α -CH₂-Si silacyclobutane, 1130 cm⁻¹.

Le spectre de RMN du même composé issu de la réaction (23) (Tableau 2) indique, par la position et l'intensité des massifs SiH à $\delta = 4-50$ et 4-80 ppm (rapport d'intensités 85/15), la présence de deux stéréoisomères. La CPV confirme cette analyse: colonne A (55°): $t_1/t_2 = 0-890$; $i_1/i_2 = 85/15$; colonne B (42°): $t_1/t_2 = 0-840$; $i_1/i_2 = 85/15$.

Synthèses des diméthyl-1,2 (ou 1,3) n-butyl-1 silacyclobutanes

Diméthyl-1,3 n-butyl-1 silacyclobutane **23**. Réactions (24). Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant on introduit 3 g (0-022 mole) de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane dilué 5 fois dans l'éther anhydre. Le bromure de n-butylmagnésium (0-05 mole) est additionné goutte à goutte, puis le reflux est maintenu 24 h. Après les opérations habituelles on recueille 2-8 g de

dérivé butylé **23** (Rdt. 80%). E_b 89-91°/61 mm. RMN (CCl₄): deux singulets SiMe à $\delta = 0-20$ et 0-22 ppm de même intensité. Dans le même appareil on traite la même quantité de diméthyl-1,3 chloro-1 silacyclobutane par 7-1 g (0-022 mole) d'une solution de n-butyllithium à 20% dans l'hexane. Après les opérations habituelles on recueille 2-9 g de dérivé butylé **23**. Rdt. 85%. Le spectre de RMN de ce dérivé est superposable à celui du même composé issu de la réaction précédente.

Réaction (25). 13-2 g (0-076 mole) de diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane **10** ($r = 80/20$)³ sont traités par 24-6 g (0-076 mole) d'une solution de butyllithium à 20% dans l'hexane selon la technique de la réaction précédente. On obtient par distillation le dérivé butylé **23** avec un rendement de 80%. Le spectre de RMN (CCl₄) présente deux singulets SiMe à $\delta = 0-20$ et 0-22 ppm dans le rapport d'intensités 80/20.

Réaction (27). 4 g (0-028 mole) de diméthyl-1,3 diméthylamino-1 silacyclobutane **16** ($r = 60/40$)³ sont traités selon la technique habituelle par le bromure de n-butylmagnésium (0-058 mole). On recueille 3-3 g de dérivé butylé **23**. Rdt. 75%. RMN (CCl₄): deux singulets SiMe à $\delta = 0-20$ et 0-22 ppm dans le rapport d'intensités 60/40.

Diméthyl-1,2 n-butyl-1 silacyclobutane **24**. Réaction (26). Même technique que la réaction (25) à partir de 3 g (0-017 mole) de diméthyl-1,2 t-butoxy-1 silacyclobutane **12** ($r = 10/90$)³ et 7 g (0-029 mole) d'une solution de butyllithium à 20% dans l'hexane. On recueille par distillation 2 g de dérivé butylé **24**. Rdt. 75%. E_b 93-95°/60 mm. RMN (CCl₄): deux singulets SiMe à $\delta = 0-18$ et 0-20 ppm dans le rapport d'intensités 90/10.

Diméthyl-1,3 fluoro-1 silacyclobutane **25**. Réaction (28). Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant on introduit 17-5 g (0-101 mole) de diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane **10** ($r = 80/20$)³ dilué 5 fois dans l'éther anhydre. A cette solution agitée mécaniquement, on additionne 5-1 g (0-034 mole) d'une solution d'éthérate de trifluorure de bore à 45% dans l'éther. Après 3 jours d'agitation, la solution est rectifiée et le produit distillé. On recueille 8 g de dérivé fluoré **25**. Rdt. 67%. E_b 48-50°/350 mm. RMN (CCl₄): SiMe, $\delta = 0-43$ et 0-37 ppm, doublets d'intensités relatives 40/60.

Butylation du dérivé fluoré **25**. Réaction (29). Même technique que pour la réaction (24) à partir de 2 g (0-017 mole) de diméthyl-1,3 fluoro-1 silacyclobutane **25** ($r = 60/40$) et 0-035 mole de bromure de n-butylmagnésium. On obtient par distillation 1-6 g de dérivé butylé **23**. Rdt. 60%. Même technique que pour la réaction (24) à partir de 2 g (0-017 mole) de diméthyl-1,3 fluoro-1 silacyclobutane **25** ($r = 60/40$) et 5-4 g (0-017 mole) d'une solution de n-butyllithium à 20% dans l'hexane. On recueille par distillation 1-7 g de dérivé butylé **23**. Rdt. 65%.

Le spectre de RMN du diméthyl-1,3 n-butyl-1 silacyclobutane **23** issu de ces deux réactions présente deux singulets SiMe à $\delta = 0-20$ et 0-22 ppm dans le rapport d'intensités 55/45.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Letters* 3495 (1972)
- ²J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Ibid.* 525 (1972)
- ³J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron*, **30**, 749 (1974)
- ⁴J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres et M. Joly, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **275**, 1049 (1972)

- ⁷D. Seyferth, Houn-Min Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.* **50**, 39 (1973)
- ⁸J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joly, *J. Organometal. Chem.* **25**, 367 (1970)
- ⁹R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.* **35**, 51 (1972)
- ¹⁰L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw-Hill, New York (1965)
- ¹¹L. H. Sommer, C. L. Frye et G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3276 (1964)
- ¹²L. H. Sommer, K. W. Michael et W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 868 (1967)
- ¹³R. Corriu et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3491 (1969)
- ¹⁴J. Masse, *Thèse*, Université de Poitiers, 1969
- ¹⁵R. Corriu et J. Masse, *Tetrahedron Letters* 5197 (1968)
- ¹⁶R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1490 (1972)
- ¹⁷L. H. Sommer, J. D. Citron et G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4729 (1969)
- ¹⁸M. Gielen, *Ind. Chim. Belg.* **36**, 815 (1971)
- ¹⁹M. Gielen, C. Dehouck, H. Mokhtar-Jamai et J. Topart, *Review on Si, Ge, Sn and Pb compds, Int. Quart. Sci. Rev. J.* **1**, 9 (1972)
- ²⁰G. Royo, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1971
- ²¹G. Lanneau, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, (1972)
- ²²L. H. Sommer, O. F. Bennet, P. G. Campbell et D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3295 (1957)
- ²³J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C. W. Fong et W. H. Atwell, *J. Organometal. Chem.* **34**, 17 (1972)