

CYCLOADDITION DE DERIVES ORGANIQUES INSATURES DU SILICIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ETAIN

C. MINOT

Laboratoire de Chimie Théorique, Université Paris-Sud, 91405-Orsay, France

et

A. LAPORTERIE et J. DUBAC*

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

(Received in France 14 October 1975; Received in the U.K. for publication 2 February 1976)

Résumé—L'influence de l'atome M et de ses substituants Σ sur l'activité diérophile des $\Sigma, M-CH=CH_2$ et $\Sigma, M-C\equiv CH$ (M=C, Si, Ge, Sn) est interprétée à l'aide d'un schéma de perturbation entre l'orbitale basse vacante du diéophile et la plus haute occupée du diène. Ce schéma permet aussi d'expliquer la stéréochimie des réactions de Diels-Alder et la régiosélectivité des réactions d'ène-synthèse en série organométallique.

Abstract—The effect of atom M and of its substituents Σ upon dienophilic activity of $\Sigma, M-CH=CH_2$ and $\Sigma, M-C\equiv CH$ (M=C, Si, Ge, Sn) is interpreted in terms of a perturbation scheme involving the lowest unoccupied orbital of the dienophile and the highest occupied orbital of the diene. This scheme also explains the stereochemistry of Diels-Alder reactions and the regioselectivity of the ene reaction with organometallic compounds.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons mis en évidence l'activité diérophile^{1,2} et énoophile^{3,4} de molécules éthyléniques et acétyléniques siliciées ou germanées. Les résultats obtenus, associés à ceux décrits dans la littérature,^{5,6} montrent que les composés étudiés sont de meilleurs diérophiles que les isologues carbonés vis à vis des diènes riches en électrons. La réaction de Diels-Alder avec demande inverse d'électrons a également été envisagée pour les dérivés éthyléniques et acétyléniques du Groupe IVB.

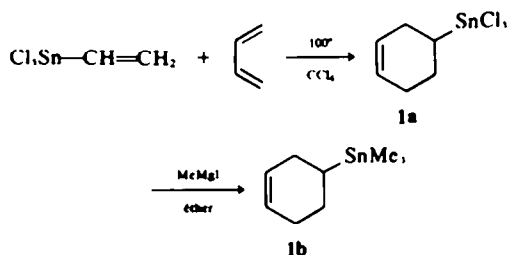
Le but de ce travail est d'analyser ces résultats, de les compléter et de les expliquer grâce à la théorie des perturbations. Nous nous intéresserons ici aux réactions de Diels-Alder et aux réactions d'ène-synthèse mettant en jeu les molécules du type $\Sigma, M-CH=CH_2$ ou $\Sigma, M-C\equiv CH$.

Activité diérophile des dérivés organiques insaturés

Le pouvoir diérophile des molécules du type $\Sigma, M-CH=CH_2$ (M=C, Si, Ge, Sn) dépend à la fois de la nature de l'hétéroatome M et de celle des substituants Σ . Les résultats de la littérature montrent la faible activité diérophile des dérivés trialkylés ($\Sigma=Me, Et$) vis-à-vis des diènes riches en électrons.^{7,8} Par contre, les molécules trihalogénées possèdent à l'égard des mêmes diènes un remarquable pouvoir diérophile. Pour M = Si ou Ge, leur cycloaddition au cyclopentadiène est exothermique et les adduits sont obtenus avec des rendements pouvant dépasser 90%.^{9,10} Le vinyltriéthoxysilane a une réactivité intermédiaire.⁶

Si la nature de l'halogène influe sur le pouvoir diérophile dans les sens $Cl > Br > I$, le rendement de la cycloaddition est diminué dans le cas des dérivés fluorés, le vinyltrifluorosilane favorisant la polymérisation du diène.⁷ Dans la série de l'étain, nous avons observé ce même effet de polymérisation du diène lors des essais de cycloaddition entre le vinyltrichlorostannane et le cyclopentadiène ou le diméthyl-2,3 butadiène. Cependant, en présence de butadiène, nous avons pu isoler l'adduit

attendu sous forme triméthylée:



Ce résultat semble montrer que lorsque la réaction de polymérisation du diène n'intervient pas, le vinyltrichlorostannane est un meilleur diérophile que le vinyltrichlorogermane.¹

Par une étude cinétique nous avons comparé la réactivité du vinyltrichlorosilane à celle du vinyltrichlorogermane vis-à-vis du cyclopentadiène et du diméthyl-2,3 butadiène. Les résultats obtenus (Tableau 1) montrent l'effet favorable du remplacement de l'atome de silicium par celui de germanium sur le pouvoir diérophile de ces molécules. D'autre part, celui de l'isologue carboné $Cl_3C-CH=CH_2$ est très faible.⁹ Le pouvoir diérophile des molécules $Cl_3M-CH=CH_2$ (M = C, Si, Ge, Sn) vis-à-vis des diènes riches électrons croit donc dans le sens $C < Si < Ge < Sn$.

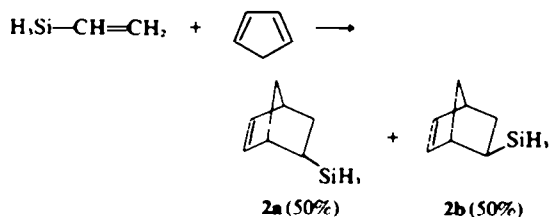
Afin de mieux préciser l'influence de l'hétéroatome lui-même sur le pouvoir diérophile de ces molécules vinyliques, nous avons comparé l'activité du propène à celle des composés organométalliques $H_3MCH=CH_2$. La tendance à la polymérisation du vinylgermane et du vinylstannane étant très élevée,¹⁰ il ne nous a pas été possible d'isoler les adduits avec le cyclopentadiène. Par contre, meilleur diérophile que le propène,¹¹ le vinylsilane (ou "silapropène") $H_3SiCH=CH_2$ s'additionne lentement au cyclopentadiène dès la température ambiante. Le rendement de la cycloaddition atteint 30% après chauffage

Tableau I.

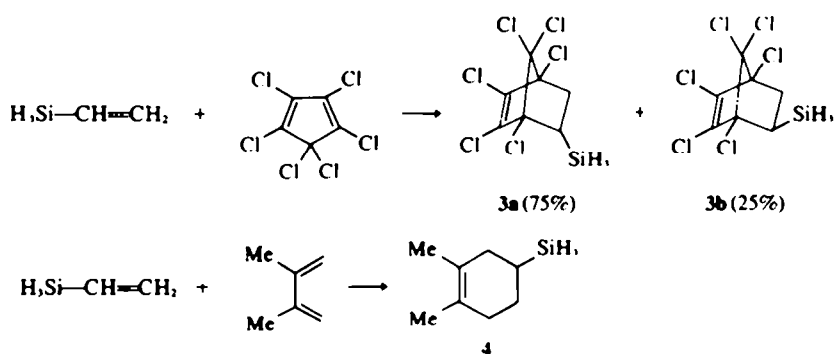
Diène [†]	Diéophile	K, mole ⁻¹ . mn ⁻¹	
		40°	90°
C.P.	Cl ₂ GeC≡CH	5 × 10 ⁻³	
C.P.	Cl ₂ GeCH=CH ₂	5,6 × 10 ⁻³	
C.P.	Cl ₂ SiCH=CH ₂	2 × 10 ⁻³	
D.M.B.	Cl ₂ GeC≡CH	0,9 × 10 ⁻⁴	38 × 10 ⁻⁴
D.M.B.	Cl ₂ GeCH=CH ₂	—	3,6 × 10 ⁻⁴
D.M.B.	Cl ₂ SiCH=CH ₂	—	2,1 × 10 ⁻⁴

[†]C.P.: cyclopentadiène; D.M.B.: diméthyl-2,3 butadiène. Les réactions, mettant en jeu des quantités stoechiométriques de diène et de diéophile, sont effectuées en tube scellé, et leur évolution est suivie par RMN. Les courbes (1/a - x) - f(t) sont en bon accord avec des réactions de second ordre.

des réactifs à 100° pendant 48 h. A température plus élevée, on observe la polymérisation du vinylsilane.



La proportion des deux isomères endo-2a et exo-2b est déterminée d'après les doublets d'égale intensité à $\delta = 3.40$ (2a) et 3.62 ppm (2b), observés en RMN pour les protons SiH₃. Cette attribution est effectuée à partir d'un mélange d'isomères 2a et 2b en proportion connue (2a/2b = 76/24), obtenu par réduction de l'adduit résultant de la cycloaddition du vinyltrichlorosilane au cyclopentadiène.^{11,12} Le vinylsilane réagit aussi sur l'hexachlorocyclopentadiène, mais plus difficilement sur le diméthyl-2,3 butadiène. Dans les mêmes conditions que précédemment, les rendements sont respectivement de 30% et 5%.



La proportion des isomères endo-3a et exo-3b est déterminée par RMN par analogie avec le composé 2: $\delta_{\text{SiH}_3}(\text{endo}) = 3.60$ ppm et $\delta_{\text{SiH}_3}(\text{exo}) = 3.90$ ppm. Bien que la cycloaddition du vinylsilane au cyclopentadiène aboutisse aux isomères endo-2a et exo-2b dans le rapport 50/50 (ce rapport est le même si la réaction est effectuée à 40° ou à 100°), il a été observé une prédominance de l'isomère endo lors de la cycloaddition des dérivés vinyliques du Groupe IVB au cyclopentadiène.^{11,12} En particulier, cet isomère est présent de 69 à 83% lors de la réaction des dérivés vinyliques trihalogénés du silicium^{11,12} et du germanium¹ à

condition que la réaction soit réalisée à une température inférieure à 150° environ. Une température de réaction plus élevée (170–200°) augmente la proportion de l'isomère exo qui peut devenir prépondérant, comme dans le cas du triéthoxysilyl-5 bicyclo (2.2.1) heptène-2.¹² Nous avons en outre caractérisé 95% d'adduit endo lors de la cycloaddition du vinyltrichlorosilane au diméthyl-1,1 diphenyl-2,5 silacyclopentadiène.^{2a}

Comme pour les dérivés vinyliques, le pouvoir diéophile des alcynes du type $\Sigma_2\text{M}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (M=C, Si, Ge) est très faible vis-à-vis des diènes riches en électrons dans le cas de substituants alkylés sur l'hétéroatome, et sensiblement accru par la présence d'atomes d'halogène.

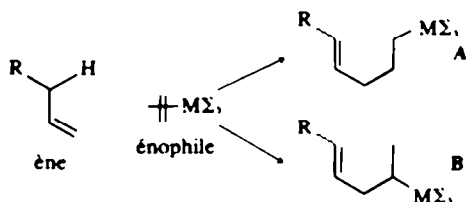
L'éthynyltrichlorosilane et l'éthynyltrichlorogermane s'additionnent facilement au cyclopentadiène, le dérivé germanié est environ deux fois plus réactif que l'isologue silicié.⁴ L'éthynyltrifluorosilane provoque la polymérisation du diène.¹ L'éthynyltrichlorogermane s'additionne aussi avec de bons rendements au butadiène, à l'isoprène et au diméthyl-2,3 butadiène.¹

Ces résultats peuvent paraître surprenants, car il est le plus souvent difficile d'isoler le dérivé vinylique de monoaddition, meilleur diéophile que l'alcyne de départ.¹⁴ Ils sont confirmés par la comparaison des vitesses de cycloaddition du vinyl- et de l'éthynyltrichlorogermane au cyclopentadiène et au diméthyl-2,3 butadiène. Le Tableau I montre la réactivité voisine des deux diéophiles vis-à-vis du cyclopentadiène et fait apparaître une constante de vitesse dix fois plus grande pour l'acétylénique lors des réactions de cycloaddition au diméthyl-2,3 butadiène.

Activité énéophile des dérivés insaturés du Groupe IVB

L'activité énéophile des composés vinyliques du type $\Sigma_2\text{M}-\text{CH}=\text{CH}_2$, comme leur pouvoir diéophile, est maximum pour les dérivés trihalogénés. Alors que le vinyltrichlorosilane s'additionne aux ènes avec de bons rendements, la même réaction est plus difficile avec le vinyltriéthoxysilane⁴ aucun adduit d'ène-synthèse n'a pu être isolé à partir du vinylsilane ou du vinyltriméthylsilane.

A partir de ces dérivés vinyliques, deux adduits isomères (A et B) résultant des deux configurations possibles de l'état de transition peuvent se former:



Au cours des réactions faisant intervenir des ènes linéaires (alcènes-1, dérivés allyliques organométalliques) ou cycliques (cyclopentène, cyclohexène, sila-1 cyclopentènes-3) nous avons montré, par voie chimique et par spectrométrie de RMN,⁴ la formation exclusive de l'adduit linéaire A, cependant défavorisé si l'on considère les seuls facteurs stériques.

L'activité énoophile des composés acétyléniques est plus faible que celle des éthyléniques,¹⁵ de sorte qu'on isole rarement l'adduit d'ène-synthèse issu d'un énoophile acétylénique, qui est un meilleur énoophile que l'alcyne de départ. Ceci semble vérifié en série organométallique: lors de la réaction de l'éthynyltrichlorogermane avec les alcènes, nous n'avons pu isoler le dérivé de monoaddition, mais seulement caractériser des dérivés de polyaddition.

INTERPRETATION

Activité diénoophile des dérivés vinyliques du Groupe IVB

Lorsqu'il s'établit une liaison entre les atomes r et s de deux molécules R et S décrites respectivement par des jeux d'orbitales moléculaires ψ_r et ψ_s , on peut calculer l'énergie d'interaction entre ces deux molécules par la méthode des perturbations intermoléculaires.¹¹ Cette énergie est proportionnelle à:

$$\sum_r \sum_s \frac{C_r^i C_s^j}{E_r - E_s} \cdot \sum_r \sum_s \frac{C_r^i C_s^j}{E_r - E_s} \quad (1)$$

$C_r(C_s)$ est le coefficient de l'orbitale atomique r(s) dans l'orbitale moléculaire i(j). $E_r(E_s)$ est l'énergie de l'orbitale i(j).

Dans chaque terme de la sommation intervient une orbitale de chaque fragment R ou S, l'une occupée, l'autre vacante. Ces termes sont d'autant plus importants que, premièrement, les coefficients C_r et C_s sont plus gros (les orbitales considérées sont alors centrées sur les atomes r et s qui se lient) et que, deuxièmement, les orbitales sont d'énergies plus proches (la différence d'énergie est alors faible).

Cette formule se simplifie dans l'approximation des orbitales frontières. En remarquant qu'un substituant donneur élève globalement les orbitales et qu'un substituant attracteur les abaisse, on voit qu'il est possible, dans cette approximation, de ne retenir qu'une seule interaction orbitalaire qui correspond à une grande réactivité.¹⁶ La perturbation intermoléculaire est alors proportionnelle au seul terme:

$$\frac{(C_{H.O.} + C_{B.V.})^2}{E_{B.V.} - E_{H.O.}} \quad (2)$$



Le donneur R met en jeu sa plus haute orbitale moléculaire occupée (H.O.†), l'attracteur S sa plus basse vacante (B.V.†). Dans le cas d'un diène riche en électrons réagissant sur un diénoophile pauvre, la réaction sera d'autant plus facile que le diène (respectivement le

diénoophile) verra son caractère donneur (respectivement attracteur) accru.

L'hyperconjugaison du groupe méthyle^{17,18} est représentée en orbitales moléculaires par la conjugaison des orbitales π et π^* du CH_3 avec le système π . Ces orbitales,¹⁷ dites π pour des raisons de symétrie, représentent partiellement les liaisons σ_{CH} . Elles font intervenir les combinaisons antisymétriques des orbitales 1s des hydrogènes. L'interaction de l'orbitale π_{CH_3} , placée en-dessous, contribue à élever les niveaux π et π^* , tandis que celle de l'orbitale $\pi_{\text{SiH}_3}^*$, contribue à les abaisser. Pour le carbone, sur une double liaison, l'effet de l'orbitale π_{CH_3} , l'emporte.¹⁸ C'est ce que l'on admet implicitement en prenant en calcul du type Hückel le modèle du méthyl-hétéroatome. Il s'ensuit que l'on traduit les propriétés du groupe méthyle comme donneur. Pour le silicium, nos calculs montrent que c'est l'orbitale $\pi_{\text{SiH}_3}^*$, qui a l'effet le plus grand. L'hyperconjugaison du groupe SiH_3 se traduit donc par un effet accepteur. Ceci correspond au modèle de Nagy et Reffy,¹⁹ les auteurs prenant un modèle d'hétéroatome où le silicium est représenté par une orbitale très antiliante et vacante.

Les dérivés vinyliques du bore sont aussi de bons diénoophiles^{20,21} puisqu'ils ont une orbitale vacante très basse.

Les résultats de calculs ab initio²² sur les molécules $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ sont les suivants (énergie en u.a.: 1 u.a. = 627.5 kcal.)

R=	H	CH_3	CCl_3	SiH_3	BH_2
BV	0.31710	0.32015	0.235	0.31385	0.20206
HO	-0.32263	-0.30312	-0.359	-0.30814	-0.33424

L'orbitale π_{CH_3} relève le niveau des orbitales du propène par rapport à l'éthylène. La HO de $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ est également relevée par π_{SiH_3} , ce qui permet de considérer ce composé comme oléfine riche (HO haute). L'effet de la $\pi_{\text{SiH}_3}^*$, l'emporte sur celui de la π_{SiH_3} , pour abaisser la π^* (celle-ci devient $\pi^* + \epsilon \pi_{\text{SiH}_3}^* - \epsilon' \pi_{\text{SiH}_3}$, la combinaison de $\pi_{\text{SiH}_3}^*$ et de π_{SiH_3} , donne de gros lobes sur les hydrogènes, un petit lobe sur le silicium), de sorte que l'on peut considérer aussi le vinylsilane comme une oléfine pauvre (BV basse). Ces deux propriétés, HO haute et BV basse, expliquent la réactivité de ce composé à la fois sur le cyclopentadiène (diène riche) et sur l'hexachlorocyclopentadiène (diène pauvre). Il a été observé pour le vinyltrichlorosilane une plus grande réactivité vis-à-vis du cyclopentadiène que vis-à-vis de son dérivé hexachloré.^{6,7}

Dans le cas de diènes riches le facteur le plus important à considérer est l'abaissement de la BV. Il sera d'autant plus important que l'on fixera des substituants attracteurs sur le silicium, ce qui explique la décroissance de réactivité observée: vinyltrichlorosilane > vinyltriéthoxysilane > vinylsilane > vinyltriméthylsilane.

On peut prévoir ainsi une influence de la nature des halogènes dans l'ordre suivant: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Cet ordre correspond au caractère attracteur des groupes Σ, M . Les halogènes ont des potentiels d'ionisation supérieurs à celui de l'hydrogène et donc combinent aux orbitales de M des orbitales atomiques plus profondes pour former les orbitales $\pi_{\Sigma, \text{M}}$ et $\pi_{\Sigma, \text{M}}^*$.¹¹ $\pi_{\Sigma, \text{M}}$ est plus basse en énergie que $\pi_{\text{H, M}}$ et est centrée davantage sur les halogènes; $\pi_{\Sigma, \text{M}}^*$ est moins élevée que $\pi_{\text{H, M}}^*$ et est centrée davantage sur le carbone. L'abaissement consécutif de l'orbitale π^* de la

*Les abréviations anglo-saxonnes sont: "Homo" (Highest Occupied Molecular Orbital) et "LUMO" (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

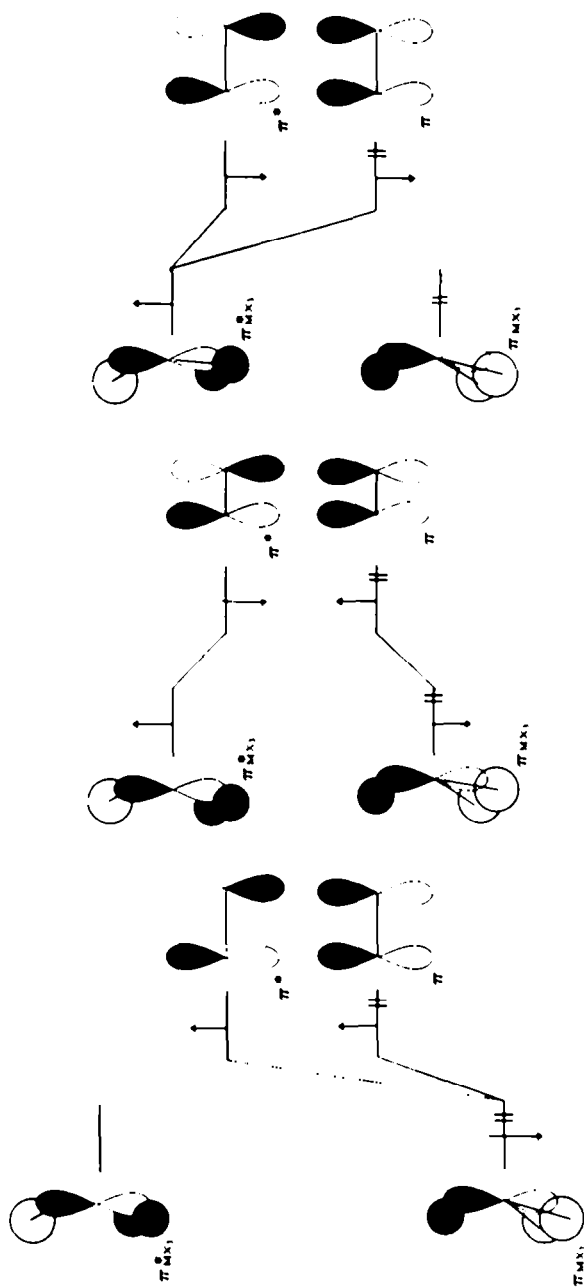
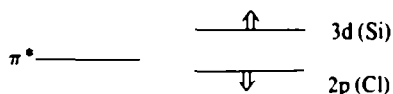


Fig. 1. Les 3 schémas de perturbations orbitales: (A) dans le cas où les orbitales de MX_1 sont hautes (M = carbone, X = donneur; influence de π_{MX_1}), (B) dans le cas où les orbitales de MX_1 sont basses (M = silicium, X attracteur; influence de π_{MX_1} sur π et de $\pi_{\text{MX}_1}^*$ sur π^*), (C) dans le cas où les orbitales de MX_1 sont très basses (M = bore, X = attracteur; influence de π_{MX_1}).

double liaison est plus important. Celui-ci étant relié aux potentiels d'ionisation, nous observons l'effet $Cl > Br > I > H$.

Parallèlement, pour augmenter l'interaction avec cette BV, il faudra prendre un diène riche. L'ordre de réactivité des dérivés vinyliques $\Sigma_1M-CH=CH_2$ sur les diènes (CP > DMB > butadiène) relève de la même interprétation, un diène riche (HO très haute) réagit sur une oléfine pauvre.

Nos calculs sont faits en l'absence d'orbitales d. Celles-ci sont vacantes sur le silicium et ne peuvent qu'accroître l'abaissement de la BV. Il serait hasardeux de donner à un "retour des électrons π sur les orbitales 3d du silicium" une importance démesurée.^{21,22} Si ces orbitales se conjuguent avec l'orbitale π^* , elles le font aussi avec les doublets du chlore. Ceux-ci peuvent donc élever le niveau des orbitales 3d du silicium qui, étant plus hautes, interagissent peu avec l'orbitale π^* .



Par contre, il est sûr que les orbitales du groupe SiX_n interviennent par l'orbitale $\pi^*_{s,x}$.

L'ensemble des résultats observés s'interprète donc aisément à l'aide d'un schéma de perturbation entre l'orbitale basse vacante du diénophile et la plus haute occupée du diène.

Il nous semble intéressant d'extrapoler les résultats de la série CH_3 et SiH_3 . Nous n'avons pas de moyen de calcul ab initio pour GeH_3 . Néanmoins, nous pouvons prendre le modèle suivant: contracter les orbitales de valence du silicium (durcir l'atome) doit le rapprocher du carbone, dilater les mêmes orbitales (amollir l'atome) doit fournir une modèle au germanium.

Les résultats obtenus sont les suivants (énergie en u.a.):

Dur (modèle de C)	Si	Mou (modèle de Ge)
BV	0.32876	0.28866
HO	-0.29970	-0.32346

L'exposant de Slater de la couche de valence est pris égal à 1.5 pour le mou, 2 pour le dur (au lieu de 1.75). Ce calcul montre bien une plus grande réactivité pour $H_3Ge-CH=CH_2$. On peut évidemment extrapoler à l'étain, plus mou, avec des orbitales encore plus diffuses. Ceci est conforme aux résultats de Pitt.²³

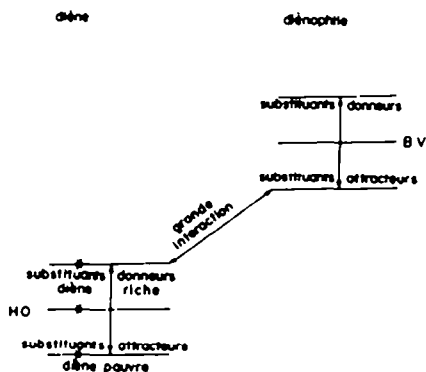


Fig. 2. Effets de substituants sur le schéma de perturbation diène-diéophile.

La stéréochimie préférentielle endo des adduits obtenus à une température inférieure à 150° s'interprète bien avec les effets d'orientation secondaire entre l'hétéroatome et le carbone en 2 du diène.^{24,25} L'élévation de la température de la réaction entraîne la formation parfois prédominante de l'isomère exo;¹² la présence de groupements encombrants en position 5 sur le diène favorise par contre celle du dérivé endo.²⁴

Activité diéophile des dérivés acétyléniques du Groupe IVB

La distance entre les deux carbones étant plus courte, la liaison π est plus liante (donc plus basse) dans l'acétylène que dans l'éthylène et la π^* est plus antiliante. L'acétylène est donc a priori moins réactif que l'éthylène. Cela se vérifie en particulier sur les réactions électrophiles. Il en serait de même pour les réactions où une orbitale π^* de l'acétylène semble engagée. On observe généralement que les alcènes sont meilleurs diéophiles que les alcynes porteurs des mêmes substituants.^{14,20} D'autre part, les travaux de Henri-Rousseau et Bastide²⁶ sur les cycloadditions dipolaires mettent en évidence que les réactions des alcynes sont plus stéréospécifiques que celles des alcènes. Ils soulignent que les différences relatives entre les énergies de perturbations sont à numérateur constant plus grandes pour des dénominateurs plus faibles (formule (1)). Si l'on peut rester dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, cela signifie que les réactions les plus lentes (cas des alcynes) sont les plus sélectives. Les calculs effectués sur les alcynes du type $\Sigma_1M-C\equiv CH$ montrent, par rapport aux alcènes, un écartement des niveaux π et π^* et même un certain relèvement global de ces mêmes niveaux (énergies en u.a.):

Σ	H	CH_3	SiH_3
BV	0.3962	0.4002	0.3889
HO	-0.3500	-0.3243	0.3228

Nous ne pouvons donc pas expliquer la plus grande réactivité des alcynes par une possible activation de l'orbitale π^* .

La plus grande réactivité sur le diméthylbutadiène de l'alcyne $Cl_3GeC\equiv CH$ par rapport à l'alcène $Cl_3GeCH=CH_2$ pourrait s'expliquer par la mise en jeu des deux systèmes π de l'alcyne, ce qui favoriserait l'isomérisation *trans-cis* nécessaire à la réaction de Diels-Alder. Pour le cyclopentadiène, le système π est déjà sous forme *cis*, la présence de deux doubles liaisons pour les alcynes n'aurait plus d'influence, et dans ce cas, l'alcyne ne serait pas plus réactif que l'alcène. Une explication comparable existe pour les cumulènes où le carbone central peut mettre en jeu ses deux orbitales et donc apparaître comme plus réactif bien que le coefficient de celui-ci ne soit pas le plus grand. Gompper²⁷ a ainsi proposé un modèle avec l'intervention des deux systèmes π .

Activité énoophile des dérivés vinyliques du Groupe IVB

Nous avons constaté que l'énergie d'interaction consécutive à l'approche de deux atomes était d'autant plus importante que les orbitales frontières étaient centrées sur eux (formule 2). Donc, quand les molécules réagissantes possèdent plusieurs sites réactionnels, la réaction se fera entre l'atome r qui a le plus gros coefficient dans la HO, et l'atome s qui a le plus gros coefficient dans la BV. Cela impose la régiosélectivité des

cycloadditions.²⁸ Une telle explication a également été donnée pour l'ène-réaction.^{29,30} Elle semble aussi valable pour les réactions étudiées ici, qui conduisent exclusivement à la formation de l'adduit A issu de l'état de transition le plus encombré. Le plus gros coefficient de la HO de l'ène est à l'extrémité, ainsi que le plus gros coefficient de la BV de l'énoophile d'où le produit A.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un 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 les appareils Varian A60 ou T60. Le vinyltrichlorogermane et le vinyltrichlorostannane sont préparés suivant la méthode de Brinckman et Stone:¹⁰ l'éthynyltrichlorosilane et l'éthynyltrichlorogermane s'obtiennent par action des tétrachlorures correspondants sur les dérivés acétyléniques trialkyles de l'étain.¹¹ Le passage aux composés H₃M-CH=C₂H₅ s'effectue par réduction des dérivés trihalogénés correspondants à l'aide de l'aluminohydruure de lithium.¹⁰ Nous décrivons ici la synthèse des produits nouveaux.

Triméthylstannylo-4 cyclohexène-1 (1)

4,0 g (0,0158 mole) de vinyltrichlorostannane, 1,1 g (0,02 mole) de butadiène et 5 cm³ de CCl₄ sont chauffés en tube scellé et sous atmosphère d'azote pendant 15 h à 100°. Après évaporation du solvant, la résidu traité par un excès d'iode de méthylmagnésium donne 1,2 g de dérivé 1b. Rdt = 31%. Eb = 70°/0,9 mm; n_D²⁰ = 1,5068; d₄²⁰ = 1,2892; RM_D, Calc.: 57,1; tr.: 56,5. IR: ν(C=C)-H 3020 cm⁻¹; νC=C 1650 cm⁻¹; RMN (CCl₄): SnCH₃, δ = 0,02 ppm (singulet); protons éthyléniques, δ = 5,6 ppm; autres protons δ = 1,6 à 2,2 ppm. Anal. C₆H₁₂Sn: Calc. C, 44,13; H, 7,41. Tr.: C, 44,21; H, 7,52%.

Silyl-5 bicyclo-[2,2,1]heptène-2 (2)

5,0 g (0,086 mole) de vinylsilane et 6,6 g (0,1 mole) de cyclopentadiène fraîchement distillé sont chauffés en tube scellé et sous atmosphère d'argon pendant 48 h à 100°. Par distillation on sépare du dimère du cyclopentadiène formé 3,0 g d'un mélange d'adduits 2a et 2b. Rdt = 28%. Eb = 79-81°/200 mm. IR: ν(C=C)-H 3040 cm⁻¹; νSi-H 2140 cm⁻¹; RMN (CCl₄): C₁-H et C₂-H, δ = 6 ppm (2 protons); Si-H exo δ 3,62 ppm (doublet, J = 3,5 Hz, 1,5 proton); Si-H endo δ 3,40 ppm (doublet, J = 3,5 Hz, 1,5 proton); C₁-H et C₂-H, σ = 2,9 ppm (2 protons); autres protons, δ = 0,6 à 2,3 ppm (5 protons). Anal. C₇H₁₀Si: Calc. C, 67,66; H, 9,73. Tr.: C, 67,86; H, 9,71%. La réduction par un excès de LiAlH₄, en milieu étheré, du trichlorosilyl-5 bicyclo[2,2,1]heptène-2 contenant 76% d'isomère endo et 24% d'isomère exo¹ permet de retrouver un mélange d'adduits 2a et 2b pour lequel le rapport endo/exo est égal à 76/24. Spectre de RMN identique au précédent sauf intensité des signaux Si-H δ = 3,62 ppm (doublet 0,7 proton), δ = 3,40 ppm (doublet 2,3 protons).

Hexachloro-1,2,3,4,7,7 silyl-5 bicyclo-[2,2,1]heptène-2 (3)

13,6 g (0,05 mole) d'hexachlorocyclopentadiène et 3,9 g (0,067 mole) de vinylsilane sont placés en tube scellé, sous atmosphère d'argon. Après chauffage du mélange à 100° pendant 60 h, on recueille par distillation, 5,0 g d'adduit 3. Rdt = 30%. Eb = 102°/0,05 mm. IR: νSi-H 2200 cm⁻¹; νC=C 1605 cm⁻¹; RMN (CCl₄): SiH, δ = 3,60 ppm (doublet, J = 3 Hz, 2,25 protons) δ = 3,90 ppm (doublet, J = 3 Hz, 0,75 proton); autres, δ = 1,7 à 3,0 ppm (3 protons). Les isomères endo 3a et exo 3b sont distincts en CPV (colonne 20% SE 30/Chromosorb W, 20' × 1/4, 250°) rapport des temps de rétention t_{endo}/t_{exo} = 0,915; on retrouve le rapport endo/exo = 75/25. Anal. C₇H₂Cl₆Si: Calc. C, 25,40; H, 1,83; Cl, 64,28. Tr.: C, 25,41; H, 1,80; Cl, 64,89%.

Diméthyl-1,2 silyl-4 cyclohexène-1 (4)

5,5 g (0,067 mole) de diméthyl-2,3 butadiène sont chauffés en tube scellé sous atmosphère d'argon en présence d'un excès de vinylsilane pendant 36 h à 100°. Par distillation, on recueille, outre les produits initiaux 0,5 g d'adduit 4 pur. Rdt = 5%. Eb = 100-102°/100 mmHg. IR: νSiH 2180 cm⁻¹; RMN (CCl₄): Si-H, δ = 3,45 ppm (doublet, J = 3 Hz, 3 protons); autres, δ = 1 à 2,4 ppm

(δCH₂, 1,6 ppm) 13 protons. Anal. C₆H₁₂Si: Calc. C, 68,48; H, H, 11,49. Tr.: C, 68,03; H, 11,04%.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Dubac, P. Mazerolles, A. Laporterie et P. Lix, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 125 (1971).
- A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Lesbre, *Tetrahedron Letters* 4653 (1971); *J. Organometal. Chem.* 46, C3 (1972).
- A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* 278, 375 (1974).
- A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.* 101, 187 (1975).
- R. F. Cunico, *J. Org. Chem.* 36, 929 (1971).
- G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham et D. B. McIntire, *Ind. Eng. Chem.* 45, 367 (1953).
- D. Seyferth *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1468 (1967); *J. Organometal. Chem.* 34, 119 (1972); et références citées; *V. A. Ponomarenko et A. D. Snegova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 135 (1960); *N. V. Komarov, M. F. Shotakovskii et T. D. Burnashova, *Zh. Obshch. Khim.* 38, 1398 (1968) et références citées; *V. B. Pukhnarevich, L. N. Maksyuta, N. V. Komarov et G. R. Langvagen, *Ibid.* 39, 823 (1969).
- B. A. Arbutov, I. A. Shapshinskaya et M. I. Kudryavtseva, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 12, 2161 (1961).
- R. Kh. Freidlina, F. K. Velichko et A. B. Belyavskii, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 452 (1960).
- F. E. Brinckman et F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11, 24 (1959).
- A. Wasserman, *Diels-Alder Reactions*, p. 9. Elsevier, Amsterdam (1965).
- H. G. Kurvila et C. R. Warner, *J. Org. Chem.* 29, 2845 (1964).
- C. S. Kraihanzel et M. L. Losee, *Ibid.* 33, 1983 (1968).
- J. Sauer, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 6, 16 (1967).
- H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8, 556 (1969).
- O. Eisenstein et Nguyen-Trong Anh, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2721 (1973).
- *W. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York (1973); *R. F. Hudson, O. Eisenstein, Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron* 31, 751 (1975); *R. Hoffmann, L. Random, J. A. Pople, P. Von R. Schleyer, W. J. Hehre et L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6221 (1972).
- R. Hoffmann et L. Libit, *Ibid.* 96, 1370 (1974).
- J. Nagy et J. Reffy, *J. Org. Chem.* 34, 379 (1969).
- D. S. Matteson, *Organometal. Chem. Rev.* 1, 1 (1966); G. Coindard et J. Braun, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 817 (1972).
- P. Baybutt, *Mol. Phys.* 29, 401 (1975).
- R. Hoffmann, J. M. Howell et E. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3047 (1972); A. N. Egorochkin, N. S. Vyazankin et S. Ya. Khorshev, *Izvest. Akad. Nauk SSSR* 2074 (1971).
- C. Pitt, *J. Org. Chem.* 38, 49 (1973).
- Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* 29, 3267 (1973).
- Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, p. 93. Ediscience, Paris (1970).
- O. Henri-Rousseau, Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, CNRS A. O., 9386 (1974); J. Bastide et O. Henri-Rousseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2294 (1973); J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier et Y. Vo Quang, *Ibid.* 2255, 2871 (1973).
- R. Gompper, *Angew. Chem.* 8, 312 (1969); H. Wagner et R. Gompper, *Tetrahedron Letters* 43, 4061 et 4065 (1971).
- O. Eisenstein, J. M. Lefour et Nguyen Trong Anh, *Chem. Comm.* 969 (1971).
- F. Leyendecker, *Tetrahedron* 32, 349 (1976).
- J. A. Berson, R. G. Wall et H. D. Perlmutter, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 187 (1966).
- V. S. Zavgorodni, L. G. Sharanina et A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* 38, 1150 (1967).
- Tous les calculs ont été faits en base minimale STO-3G en utilisant le programme Gaussian 70: W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, program No. 236, Q.C.P.E., University of Indiana, Bloomington, Indiana.
- M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, p. 205. McGraw-Hill, New York (1969).