

## STEREOCHIMIE DE REACTIONS AU NIVEAU DES LIAISONS SILICIUM (OU GERMANIUM)— PHOSPHORE DANS LE SYSTEME DIMETHYL-1,2 SILA (OU GERMA) CYCLOPENTANIQUE

J. DUBAC, J. ESCUDIE, C. COURET, J. CAVEZZAN, J. SATGE et P. MAZEROLLES  
Laboratoires des Organométalliques et de Chimie des Organominéraux, E.R.A. 829 du C.N.R.S.,  
Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062-Toulouse-Cédex, France

(Received in France 26 December 1979)

**Résumé** La stéréochimie du déplacement nucléophile du groupe diéthylphosphino à partir des isomères géométriques du diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 sila (ou germa) cyclopentane **1** (ou **2**) a été étudiée. La rétention de configuration au niveau de l'atome Si (ou Ge) a été caractérisée lors de la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{Et}_2\text{O}$  ou THF), et l'inversion par  $\text{LiBH}_4$ . Avec les réactifs comme le *n*-butyllithium, l'allyllithium ou le bromure d'allylmagnésium, **1** (ou **2**) donne la rétention de configuration. Les alcools et les acides réagissent beaucoup plus rapidement, mais les réactions ne sont pas (ou faiblement) stéréospécifiques.  $\text{PR}_2$  est un mauvais groupe partant, voisin de l'hydrogène dans l'échelle de Sommer-Corriu.

La stéréochimie des réactions d'addition de **1** (ou **2**) à divers réactifs insaturés (dérivés carbonyles, éthyléniques dissymétriques, nucléophiles ambidents) a aussi été envisagée. Il est montré que ces réactions sont régiospécifiques et stéréospécifiques, et procèdent avec rétention au niveau du centre silicé (ou germanié).

Les résultats stéréochimiques sont en accord avec les récentes conclusions sur les réactions  $\text{S}_{\text{N}}-\text{Si}$  qui impliquent un contrôle orbitalaire frontalier lorsque la rétention est mise en jeu.

Les configurations relatives de ces isomères géométriques, et la stéréochimie de leurs réactions, sont attribuées par spectroscopie de RMN,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

**Abstract** The stereochemistry of nucleophilic displacement of diethylphosphino leaving group from geometrical isomers of 1,2-dimethyl-1-diethylphosphino-1-sila (or germa) cyclopentane **1** (or **2**) has been studied. Retention of configuration at Si (or Ge) atom was found in reduction with  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{Et}_2\text{O}$  or THF), and inversion with  $\text{LiBH}_4$ . With reagents like *n*-butyllithium, allyllithium or allylmagnesium bromide, **1** (or **2**) gives retention of configuration. Alcohols and acidic reagents react far more rapidly, but reactions are not (or weakly) stereospecific.  $\text{PR}_2$  is a poor leaving group, neighbouring hydrogen atom in the Sommer-Corriu's scale.

The stereochemistry of addition reactions of **1** (or **2**) with various unsaturated derivatives (carbonyl and dissymmetric ethylenic derivatives, ambident nucleophiles) has been also investigated. It was shown that these reactions are both regioselective and stereospecific, and proceed with retention at the silicon (or germanium) centre.

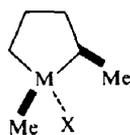
The stereochemical results are consistent with recent conclusions that  $\text{S}_{\text{N}}-\text{Si}$  retention reactions involve frontier orbital interactions.

Relative configurations of these geometrical isomers, and the stereochemistry of their reactions, were assigned by pmr and cmr spectroscopy.

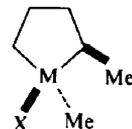
Les différents facteurs qui peuvent influencer la stéréochimie, au niveau de l'atome de silicium, de la coupure d'une liaison Si-X ont été étudiés essentiellement par Sommer, Corriu *et al.*<sup>1-7</sup> à partir d'arylsilanes optiquement actifs, linéaires et cycliques. Des approches théoriques de la réaction  $\text{S}_{\text{N}}-\text{Si}$  ont récemment été proposées.<sup>8-10</sup>

Les diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentanes, nouveaux systèmes stéréochimiques à isomère géométrique préférentiel que nous avons décrits,<sup>11,12,18</sup> constituent d'excellents substrats pour l'analyse de la stéréochimie des réactions au niveau de l'hétéroatome, en particulier des réactions qui n'ont pas été (ou n'ont pu être) étudiées à partir des arylsilanes ou germanes optiquement actifs.<sup>13-16,18</sup>

Les travaux relatifs à l'influence de la structure cyclique des organosilanes sur la stéréochimie des réactions au niveau d'un groupement fonctionnel Si-X exocyclique ont déjà été discutés;<sup>11,12,17,19,20</sup> une orientation vers la rétention de configuration du



Isomère Z (X = H), E (X ≠ H)



Isomère E (X = H), Z (X ≠ H)

X = H, F, Cl, Br, OR, SR,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{PR}_2$ ; M = Si, Ge

silicium est observée pour certaines réactions  $\text{S}_{\text{N}}-\text{Si}$ . Une orientation inverse a été signalée par Corriu *et al.*<sup>20</sup> dans le cas de la liaison Si-O endocyclique d'un oxa-1 sila-2 cyclopentane. Le comportement des dérivés du diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane (**A**)<sup>11-13,14,18</sup> est tout à fait voisin de celui des silanes

ou germanes acycliques. Seule la réduction du dérivé fluoré silicié, qui a lieu avec épimérisation<sup>11b</sup> plutôt qu'avec inversion, ferait intervenir une influence de cycle.

Par conséquent, les premiers systèmes stéréochimiques à liaison Si-P ou Ge-P dont nous avons récemment rapporté la synthèse,<sup>18</sup> les diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 sila (ou germa) cyclopentanes (A, M=Si ou Ge, X=PEt<sub>2</sub>), nous ont semblé des stéréomodèles convenables pour l'analyse stéréochimique des réactions au niveau des liaisons métal IVB-phosphore. Parmi ces réactions les substitutions nucléophiles S<sub>N</sub>-M ont été entreprises dans le but d'étudier la labilité nucléofuge du groupement PR<sub>2</sub> lié au silicium ou au germanium.

### RESULTATS

*Action de réactifs nucléophiles sur les silyl- et germylphosphines 1 et 2 (Tableau 1, réactions 1-11)*

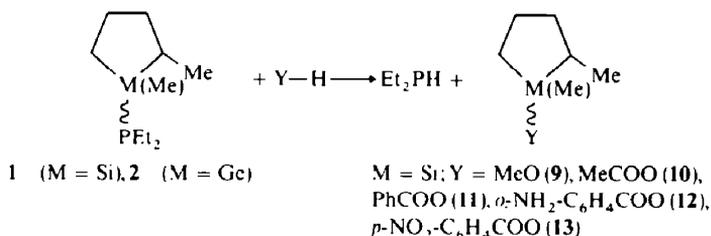
Les travaux de Sommer, Corriu *et al.* ont montré que les réactions de substitution nucléophile S<sub>N</sub>-Si permettant d'analyser la labilité nucléofuge d'un groupement lié à un atome de silicium étaient

Les organolithiens sont peu réactifs vis à vis des silyl- et germylphosphines, aussi les réactions avec le n-butyllithium sont-elles réalisées en tube scellé à chaud. L'allyllithium, plus réactif, donne un rendement moyen au reflux de l'éther.

La stéréochimie de l'action des organomagnésiens n'a pu être déterminée avec certitude. La réaction avec EtMgBr qui, au reflux de l'éther, n'a pas lieu, conduit à 80°, en tube scellé, à des produits de dégradation. Dans le cas du bromure d'allylmagnésium, au reflux de l'éther, nous avons identifié à partir de 2-Z/E 30/70, après hydrolyse, le diméthyl-1,2 allyl-1 germacyclopentane 8-Z/E 33/67 déjà connu<sup>12</sup> (réaction 11). Le rendement ne dépassant pas 10%, la stéréochimie de cette réaction est donnée sous réserve.

*Action des réactifs protoniques (Tableau 1, réactions 12-16)*

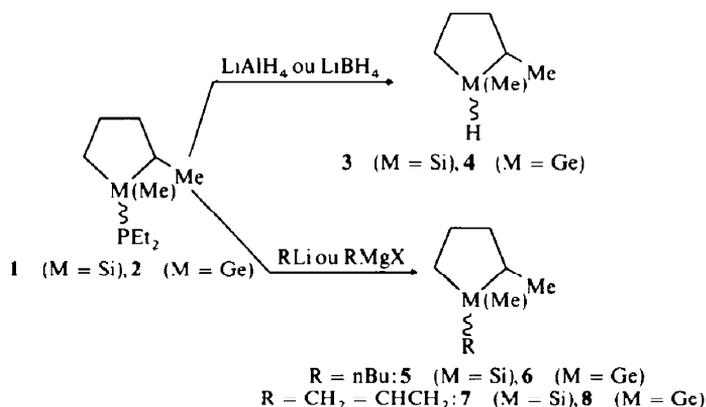
Compte-tenu de la faible stabilité configurationnelle des carboxylates siliciés, les réactions ont été effectuées directement dans le tube de RMN (<sup>1</sup>H) à -20°, le réactif étant ajouté progressivement et les rapports d'isomères Z/E dans le composé de départ et dans le produit étudiés au fur et à mesure.



essentiellement la réduction (LiAlH<sub>4</sub> et dérivés), et l'action d'organométalliques (RLi et RMgX).

A partir des silyl- et germylphosphines 1 et 2 nous avons étudié la stéréochimie des réactions de ce type:

Les rapports d'isomères Z/E dans les produits varient légèrement avec la vitesse d'addition du réactif, et surtout avec sa concentration, un excès de réactif protonique augmentant la stéréosélectivité dans le



Les mélanges d'isomères géométriques des hydrides 3 et 4 pouvant être étudiés par chromatographie en phase vapeur,<sup>11,12</sup> l'avancement des réactions 1-6 est suivi par cette technique, après hydrolyse fractionnée de la solution. On peut ainsi mettre en évidence, s'il y a lieu, une éventuelle épimérisation du produit (réaction 3), ou une stéréosélectivité dans la réaction de substitution.

sens Z < E. Les réactions 12, 13 et 16 sont stéréosélectives, alors que les réactions 14 et 15 font intervenir la rétention prédominante de la configuration du silicium.

L'action des acides organiques sur la germylphosphine 2 donne des carboxygermanes configurationnellement instables qui s'épimérisent rapidement dans le milieu réactionnel (Z < E).

Tableau 1 Stéréochimie des reactions de substitution au niveau de l'hétéroatome M (Si, Ge), effectuées à partir des diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 silacyclopentane (1) ou germacyclopentane (2)

Réaction	Composé de départ <sup>(a)</sup>	Réactif	Produit <sup>(b)</sup>	Z / E <sup>(c)</sup>	Stéréochimie prédominante (% S5)
1	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	LiAlH <sub>4</sub> / Et <sub>2</sub> O	Si-H ( <u>3</u> )	73/27 (45/55)	RN 88 (75) %
2	<u>2</u> -Z/E 30/70 (60/40)	LiAlH <sub>4</sub> / Et <sub>2</sub> O	Ge-H ( <u>4</u> )	70/30 (42/58)	RN 100 (90) %
3	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	LiAlH <sub>4</sub> / THF	Si-H ( <u>1</u> )	55/45 (47/52) <sup>(d)</sup>	RN 58 (65) %
4	<u>2</u> -Z/E 30/70 (60/40)	LiAlH <sub>4</sub> / THF	Ge-H ( <u>4</u> )	62/38 (45/55)	RN 80 (75) %
5	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	LiBH <sub>4</sub> / Et <sub>2</sub> O	Si-H ( <u>3</u> )	20/80 (58/42)	IN 100 (90) %
6	<u>2</u> -Z/E 30/70 (60/40)	LiBH <sub>4</sub> / Et <sub>2</sub> O	Ge-H ( <u>4</u> )	30/70 (60/40)	IN 100 (100) %
7	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	n-BuLi	Si-n-Bu( <u>5</u> )	20/80 (60/40)	RN 100 (100) %
8	<u>2</u> -Z/E 30/70 (60/40)	n-BuLi	Ge-n-Bu( <u>6</u> )	30/70 (60/40)	RN 100 (100) %
9	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Li	Si-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ( <u>7</u> )	23/77 (58/42)	RN 95 (90) %
10	<u>2</u> -Z/E 30/70 (60/40)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Li	Ge-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ( <u>8</u> )	32/68 (55/45)	RN 95 (75) %
11 <sup>(e)</sup>	<u>2</u> -Z/E 30/70 (60/40)	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> MgBr	Ge-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ( <u>8</u> )	35/65 (55/45)	RN 88 (75) %
12	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	MeOH	Si-OMe ( <u>9</u> )	32/68 (35/65) <sup>(f)</sup>	Stéréosélectif
13	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	MeCOOH	Si-OCOMe( <u>10</u> )	30/70 (48/52) <sup>(f)</sup>	Stéréosélectif
14	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	PhCOOH	Si-OCOPh( <u>11</u> )	22/78 (53/47) <sup>(f)</sup>	RN 97 (65) %
15	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	o-NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	Si-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o-NH <sub>2</sub> ( <u>12</u> )	20/80 (52/48) <sup>(f)</sup>	RN 100 (60) %
16	<u>1</u> -Z/E 20/80 (60/40)	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	Si-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-NO <sub>2</sub> ( <u>13</u> )	43/57 (44/56) <sup>(f)</sup>	Stéréosélectif
17	<u>1</u> -Z/E 10/90 (75/25)	PhCHO	Si-OCH(Ph)PEt <sub>2</sub> ( <u>14</u> )	16/84(72/28)	RN 92 (94) %
18	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	PhCHO	Ge-OCH(Ph)PEt <sub>2</sub> ( <u>15</u> )	25/75 (55/45)	RN 100 (75) %
19	<u>1</u> -Z/E 20/80 (75/25)	MeCHO	Si-OCH(Me)PEt <sub>2</sub> ( <u>16</u> )	25/75 (70/30)	RN 88 (90) %
20	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	MeCHO	Ge-OCH(Me)PEt <sub>2</sub> ( <u>17</u> )	25/75 (53/47)	RN 100 (65) %
21	<u>1</u> -Z/E 10/90 (75/25)	PhCOMe	Si-OC(Me)(Ph)PEt <sub>2</sub> ( <u>18</u> )	15/85 (70/30)	RN 94 (90) %
22	<u>1</u> -Z/E 10/90 (75/25)	CH <sub>2</sub> =CHCOOMe	Si-CH(COOMe)CH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub> ( <u>19</u> )	25/75 (57/43)	RN 81 (64) %
23	<u>1</u> -Z/E 10/90 (75/25)	CH <sub>2</sub> =CHCN	Si-CH(CN)CH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub> ( <u>20</u> )	15/85 (65/35)	RN 94 (80) %
24	<u>1</u> -Z/E 20/80 (75/25)	CH <sub>2</sub> =C=O	Si-OC(=CH <sub>2</sub> )PEt <sub>2</sub> ( <u>21</u> )	15/85 <sup>(g)</sup> (71/29)	RN (g)(90) %
25	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	CH <sub>2</sub> =C=O	Ge-OC(=CH <sub>2</sub> )PEt <sub>2</sub> ( <u>22</u> )	37/63 (54/46)	RN 76 (70) %
26	<u>1</u> -Z/E 20/80 (75/25)	Ph <sub>2</sub> C=C=O	Si-OC(=CPh <sub>2</sub> )PEt <sub>2</sub> ( <u>23</u> )	22/78 (70/30)	RN 97 (90) %
27	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	Ph <sub>2</sub> C=C=O	Ge-OC(=CPh <sub>2</sub> )PEt <sub>2</sub> ( <u>24</u> )	25/75 (53/47)	RN 100 (65) %
28	<u>1</u> -Z/E 20/80 (75/25)	PhN=C=S	Si-N(Ph)C(=S)PEt <sub>2</sub> ( <u>25</u> )	22/78 (68/32)	RN 97 (86) %
29	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	PhN=C=S	Ge-N(Ph)C(=S)PEt <sub>2</sub> ( <u>26</u> )	25/75 (58/42)	RN 100 (90) %
30	<u>1</u> -Z/E 20/80 (75/25)	PhN=C=O	Si-OC(=NPh)PEt <sub>2</sub> ( <u>27</u> )	20/80 (70/30)	RN 100 (90) %
31	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	PhN=C=O	Ge-N(Ph)C(=O)PEt <sub>2</sub> ( <u>28</u> )	25/75 (54/46)	RN 100 (70) %
32	<u>1</u> -Z/E 20/80 (75/25)	MeN=C=O	Si-N(Me)C(=O)PEt <sub>2</sub> ( <u>29</u> )	23/77 (70/30)	RN 95 (90) %
33	<u>2</u> -Z/E 25/75 (60/40)	MeN=C=O	Ge-N(Me)C(=O)PEt <sub>2</sub> ( <u>30</u> )	25/75 (58/42)	RN 100 (90) %
34	<u>1</u> -Z/E 10/90 (75/25)	S=C=S	Si-SC(=S)PEt <sub>2</sub> ( <u>31</u> )	12/88 (80/20) <sup>(g)</sup>	RN 97 (g) %

(a) Les rapports Z/E donnés correspondent à deux expériences distinctes, la seconde entre parenthèses ;

(b) Nous donnons simplement le groupement qui substitue la fonction PEt<sub>2</sub> ;

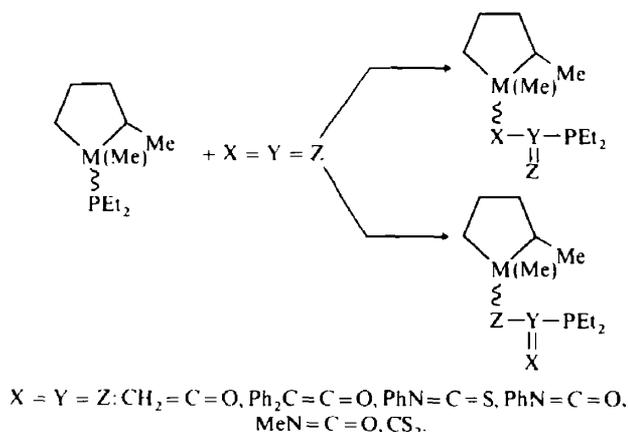
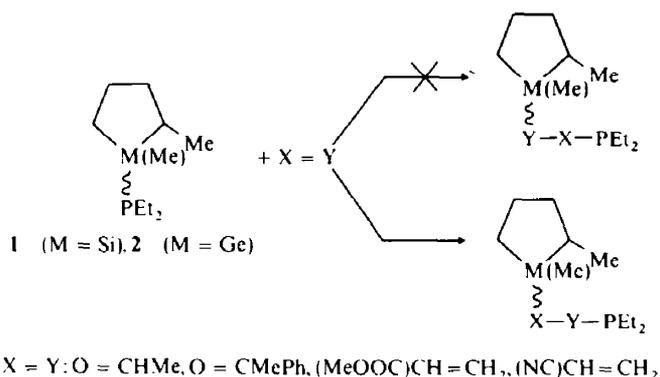
(c) Rapport Z/E dans le produit au cours des deux expériences distinctes ;

(d) Réaction suivie d'épimérisation lente du produit 3, les rapports Z/E sont mesurés peu avant la fin de la réaction;

(e) Par suite du faible rendement de cette réaction, le résultat stéréochimique est donné sous réserve ;

(f) Réactions instantanées suivies d'épimérisation ; les rapports Z/E sont mesurés aussi rapidement que possible par RMN (<sup>1</sup>H) .

(g) Ces réactions font apparaître une certaine stéréosélectivité ( faible enrichissement du rapport Z/E ) qui n'est pas significative, la rétention de configuration étant , sur les deux expériences, la stéréochimie prédominante.



*Action de divers réactifs insaturés (Tableau 1, réactions 17-34)<sup>16a</sup>*

Les réactions d'insertion d'espèces insaturées ou à déficience électronique dans les liaisons métal IV B-phosphore constituent un domaine important de la réactivité des silyl- ou germylphosphines.<sup>21-23</sup> Le mécanisme concerté envisagé pour expliquer ces réactions<sup>23</sup> doit conduire à une rétention de configuration de l'hétéroatome.

Les réactions 17-34, directement effectuées dans le tube de RMN sont rapides, le plus souvent totales, et hautement stéréospécifiques. Elles font intervenir la rétention de configuration des atomes de silicium ou de germanium.

#### DISCUSSION

A la suite de nombreux travaux dans le domaine des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium et, à un degré moindre, de germanium, les auteurs ont dégagé plusieurs constatations fondamentales et proposé divers mécanismes.<sup>1-20</sup> Une mise au point sur les mécanismes des réactions  $S_N$ -Si est parue récemment.<sup>7f</sup>

La stabilité configurationnelle intrinsèque des édifices tétra-coordinés du groupe IV décroît du

carbone à l'étain, ce qui entraîne des difficultés déjà conséquentes en chimie du germanium.

Les réactions de substitution nucléophile sur l'atome Si (ou Ge) sont en général stéréospécifiques, et se produisent souvent avec rétention de configuration, ce qui est plus rare dans la chimie du carbone. Sommer<sup>1</sup> classe ces réactions en deux groupes, les  $S_N2$  Si qui impliquent l'inversion de configuration du silicium, et les  $S_Ni$ -Si qui font intervenir la rétention. Les réactions  $S_Ni$ -Si ne sont pas connues, la racémisation intervenant par un mécanisme d'extension de coordination démontré par Corriu.<sup>7d</sup>

Par suite de l'instabilité configurationnelle de certains dérivés (halogénures, carboxylates, sulfonates), la stéréochimie des réactions  $S_N$ -X au niveau d'une liaison Si-X (ou Ge-X) est plus difficile à étudier.<sup>1,14</sup>

La stéréochimie des réactions  $S_N$ -M (M = Si, Ge) dépend essentiellement de trois facteurs: (i) la nature du groupement nucléofuge  $X^-$  dans le composé  $\text{>M-X}$ ; (ii) celle du réactif nucléophile; (iii) la structure du substrat, et plus spécialement sa géométrie.

L'influence du groupement partant X (nucléofuge  $X^-$ ) est déterminante. Sommer les classe en "mauvais

partants" (H, OR), qui sont substitués avec rétention prédominante, et en "bons partants" (Br, Cl, RCOO), qui le sont avec inversion. Corriu applique la théorie HSAB de Pearson aux réactions  $S_N-Si$ , et établit une échelle des groupements fonctionnels liés au silicium<sup>6,7</sup> (Fig. 1).

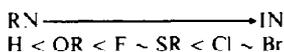


Fig. 1. Stéréochimie prédominante des réactions  $S_N-Si$  selon la nature du groupement partant X (IN: inversion de configuration du silicium, RN: rétention).

Analysée sous l'angle de la théorie des orbitales frontières, comme les systèmes acide-base de Lewis,<sup>26</sup> la réaction  $S_N-Si$  a été récemment éclairée d'un jour nouveau.<sup>7,10</sup> La rétention de configuration du silicium ferait intervenir un mécanisme sous contrôle frontalier (HO du nucléophile et BV  $\sigma_{Si-X}^*$ ) (HO: la plus haute orbitale moléculaire occupée; BV: la plus basse vacante) favorisé dans le cas des nucléofuges petits et des nucléophiles à haut niveau d'énergie, ceux-ci occupant une position équatoriale dans un intermédiaire bipyramidal trigonal. Les interactions défavorables (stériques, électroniques, orbitales) entre un gros nucléofuge X apical et un nucléophile en position équatoriale orientent alors vers une attaque axiale ( $S_N2-Si$ ), à l'opposé de la liaison Si-X, conduisant à une inversion de configuration du silicium. Dans ce cas, l'orbitale superjacente de la liaison Si-X, du fait de sa géométrie, donnerait avec la HO du nucléophile l'interaction la plus favorable, surtout si cette orbitale a un niveau d'énergie bas.

Les résultats expérimentaux du Tableau 1 peuvent être analysés à la lumière de ces interprétations.

Les réactions  $S_N-M$  classiques 1-11 sont, comme avec les autres organosilanes ou germanes fonctionnels, hautement stéréospécifiques. Pour la réaction 3,

l'épimérisation du diméthyl-1,2 silacyclopentane (3) a lieu par un mécanisme déjà décrit.<sup>28,24</sup> Au cours de ces réactions, la rétention de configuration du silicium ou du germanium est la stéréochimie prédominante.

L'allyllithium et surtout le bromure d'allylmagnésium, réactifs nucléophiles à charge délocalisée (mous), qui inversent la configuration du silicium ou du germanium dans plusieurs dérivés fonctionnels,<sup>2b,4c,6b,7a,f,i,12,13,29</sup> donnent avec les silyl- et gerymlyphosphines 1 et 2 la rétention de configuration de l'hétéroatome, comme le n-butyllithium, réactif nucléophile plus dur.

L'aluminohydrure de lithium, dans l'éther ou le THF (dans ce solvant les diméthyl-1,2 germacyclopentanes à liaison Ge-O ou Ge-S donnent de l'inversion de configuration), conduit aussi à la rétention de configuration. Seul parmi les réactifs nucléophiles utilisés, le borohydrure de lithium en solution étherée inverse la configuration des atomes Si ou Ge dans 1 et 2. Ce réactif inverse aussi la configuration des germanes fonctionnels à liaison Ge-O, Ge-N ou Ge-S dérivés du diméthyl-1,2 germacyclopentane.<sup>13</sup> La liaison B-H étant plus covalente que la liaison Al-H, le borohydrure est plus mou que l'aluminohydrure, comme leur comportement vis à vis des composés carbonyles  $\alpha$ -éthyléniques le montre.<sup>27</sup>

Le tableau 2 permet de comparer la stéréochimie des réactions  $S_N-M$  dans le cas de aminosilanes ou germanes et dans celui des isologues phosphorés. Le comportement des dialkylamino-1 diméthyl-1,2 germacyclopentanes est identique à celui du dérivé 2 de même structure. La réduction de l' $\alpha$ -naphtylphénylméthyl(pyrrolidinyll-1) silane par  $LiAlH_4/Et_2O, Bu_2O$ <sup>2a</sup> fait intervenir la même stéréochimie que la réduction de 1. Par contre, le comportement de l' $\alpha$ -naphtylphényléthyl(pyrrolyl-1) germane<sup>25</sup> vis-à-vis de ce réducteur et du n-butyllithium est en désaccord avec celui des dialkylamino - 1 - diméthyl - 1,2 germacyclopentanes.<sup>12,13</sup> La nature particulière du groupement

Tableau 2. Données de la littérature concernant la stéréochimie des réactions de substitution nucléophile à partir d'aminosilanes ou germanes

Composé de départ	Réactif	Produit	Stéréochimie prédominante	Références
$NpPhMeSi-NC_4H_8$ (a)	$LiAlH_4 / Et_2O, Bu_2O$	Si-H	RN	2a
$NpPhEtGe-NC_4H_8$ (b)	$LiAlH_4 / Et_2O$	Ge-H	IN	25
"	n-BuLi	Ge-n-Bu	IN	25
$c-C_5H_{10}Ge(Me)-NR_2$ (c)	$LiAlH_4 / Et_2O$	Ge-H	RN	13
"	$LiAlH_4 / THF$	Ge-H	RN	13
"	$LiBH_4 / Et_2O$	Ge-H	IN	13
"	EtMgBr	Ge-Et	RN	12
"	$CH_2=CHCH_2MgBr$	Ge- $CH_2CH=CH_2$	RN	12
"	$CH_2=CHCH_2Li$	Ge- $CH_2CH=CH_2$	RN	13

(a)  $NC_4H_8$  radical N-pyrrolidimyle ; (b)  $NC_4H_8$  : radical N-pyrrolyle ; (c) Diméthyl-1,2 diméthyl ( ou diéthyl ) amino-germacyclopentane.

insaturé pyrrolyle<sup>35</sup> doit être responsable de ce comportement, aussi les seules données quant à la stéréochimie des réactions  $S_N$  Ge au niveau d'une liaison Ge-N(R<sub>2</sub>), par comparaison avec celle des réactions au niveau des autres liaisons Ge-O(R), Ge-S(R) ou Ge-P(R<sub>2</sub>), consignées dans le tableau 2 font intervenir la structure cyclique  $c\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{Ge}(\text{Me})\text{-NR}_2$ .

Le comportement nucléofuge des groupements NR<sub>2</sub> et PR<sub>2</sub> est tout à fait semblable, alors que celui des groupements OR et SR est assez différent (Fig. 1). Les thiosilanes ou germanes donnent avec les nucléophiles du Tableau 1 (réactions 1-11) une stéréochimie nettement orientée vers l'inversion.<sup>2c,7,12,13,25</sup> Les groupements NR<sub>2</sub> et PR<sub>2</sub> apparaissent alors comme les plus mauvais nucléofuges, au sens de Sommer, faisant intervenir un élément des 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> périodes de la classification: NR<sub>2</sub> < OR < F et PR<sub>2</sub> << SR < Cl. On peut alors poser la question de la position de ces groupements dans la Fig. 1 par rapport à l'hydrogène.

Parmi les réactions qui inversent la configuration du silicium dans le cas d'un hydrogénosilane, l'alkoolyse est stéréosélective avec le diméthyl-1,2 silacyclopentane,<sup>11b</sup> comme avec la silylphosphine 1 (Tableau 1, réaction 12). Le benzhydryllithium, qui inverse la configuration du naphtylphénylméthylsilane,<sup>2b</sup> ne réagit que très partiellement avec le diméthyl-1,2 silacyclopentane, contrairement à d'autres organolithiens moins encombrés,<sup>11</sup> ou avec 1 (voir partie expérimentale). La réaction 3 du Tableau 1, comparée à l'échange SiH/SiD (THF)<sup>34</sup> ne permet pas non plus de différencier les deux groupements partants H et PR<sub>2</sub>, la rétention de configuration prédominante est observée à partir de 1 ou 2, et à partir d'un hydrogénosilane.<sup>24b</sup> La position du groupement PR<sub>2</sub> (et probablement NR<sub>2</sub>) dans l'échelle de labilité nucléofuge de Sommer-Corriu est à l'extrême gauche de la Fig. 1, au voisinage de l'hydrogène.

L'analyse de la stéréochimie des réactions 12-16 est expérimentalement plus délicate: réactions rapides et épimérisation des produits. Les causes de la stéréosélectivité au cours des réactions qui mettent en oeuvre des isomères géométriques Z et E du type A ont été envisagées.<sup>11,12</sup> La stéréosélectivité semble provoquée ici par l'épimérisation du produit de la réaction sous l'influence du milieu (réactif protonique, diéthylphosphine formée), le composé de départ ne subissant pas d'épimérisation en cours de réaction (vérifié par RMN avec un défaut de réactif).

Contrairement aux réactions 1-11 qui sont lentes et souvent partielles, les réactions 12-16 sont rapides et totales. Cette cinétique différente doit correspondre à un autre mécanisme de rupture de la liaison métal IVB-phosphore. L'attaque électrophile du proton sur l'atome de phosphore pourrait constituer la première étape de la réaction ( $S_E\text{-P}$ ), la deuxième étant une  $S_N$  Si par attaque du nucléophile Y sur le silicium. Le groupement partant lié au silicium serait alors R<sub>2</sub>PH<sup>-</sup>, meilleur nucléofuge que R<sub>2</sub>P (ou R<sub>2</sub>PH > R<sub>2</sub>P<sup>-</sup>). Une proposition analogue a été faite par Sommer<sup>24</sup> pour expliquer la rupture aisée de la liaison Si-N par les réactifs protoniques.

Le processus pourrait être plus ou moins concerté (Fig. 2) selon l'acidité du réactif protonique, et l'assistance électrophile interne à la rupture de la liaison Si-P entraîner une stéréochimie orientée vers la rétention. Pour une analyse de l'influence de

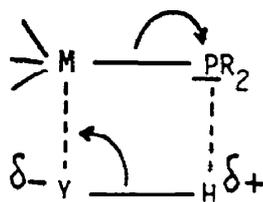


Fig. 2.

l'assistance électrophile sur la stéréochimie des réactions  $S_N\text{-Si}$ , voir la référence 71. Dans la mesure où l'épimérisation suffisamment lente du produit de la réaction permet d'analyser la stéréochimie (réactions 14 et 15), celle-ci est effectivement orientée vers la rétention. Toutefois, la faible stabilité configurationnelle des produits 9 à 13 dans le milieu réactionnel ne permet pas d'envisager une conclusion aussi nette que lors des réactions 17-34 qui mettent en jeu, au niveau des liaisons Si-P ou Ge-P, une assistance électrophile interne.

Les réactions 17-34 peuvent être considérées comme des additions de silyl- ou germylphosphines à divers réactifs insaturés. Certains d'entre nous<sup>28</sup> ont montré que les réactions de ce type étaient régiosélectives, et s'interprétaient dans le cadre de la théorie de Pearson. La stéréochimie au niveau de l'atome Si ou Ge est analysée comme la conséquence d'une substitution  $S_N\text{-M}$ , et *a priori*, l'inversion et la rétention de configuration sont possibles.

Les réactions 17-34 sont pour la plupart, contrairement aux réactions  $S_N\text{-M}$  proprement dites (1-11), rapides et totales. La stéréochimie observée, la rétention de configuration des atomes Si ou Ge, est univoque et la stéréospécificité élevée. Il est fort peu probable qu'elles soient des réactions (2 + 2) ( $\pi + \sigma$ ) connues pour être des réactions concertées difficiles et nécessitant un catalyseur d'activation.<sup>30</sup> Nous pensons que ces réactions sont du type (2 + 4) ( $\pi + n\sigma$ ). En effet, le mode d'addition à ces réactifs insaturés des composés 1 et 2 correspond toujours à la fixation sur l'atome de phosphore du centre électrophile, c'est à dire de l'atome porteur du plus gros coefficient de la BV: le carbone-2 des aldéhydes, des cétènes, des isocyanates, des isothiocyanates, et le carbone sp<sup>2</sup> terminal de l'acrylonitrile et des esters  $\alpha$ -éthyléniques.<sup>30,31</sup> Une régiospécificité intervient quant au site du réactif insaturé fixé sur M (Si, Ge) dans le cas des nucléophiles ambidents, les cétènes, les isocyanates et les isothiocyanates. Dans 1 ou 2, Si ou Ge se lie à l'extrémité basique dure du nucléophile, l'atome O dans les cétènes et l'atome N dans l'isothiocyanate de phényle.<sup>30,31</sup> Le comportement de ces silyl- et germylphosphines vis-à-vis des isocyanates de méthyle ou de phényle est moins univoque: 2 s'additionne sur la liaison C=N dans les deux cas, mais 1 réagit avec la liaison C=N dans MeNCO et avec la liaison C=O dans PhNCO. La réactivité des isocyanates montre que la basicité des atomes N et O est très voisine.<sup>30</sup>

La première étape de ce mécanisme qui serait une attaque nucléophile des électrons n de l'atome de phosphore sur la BV du réactif insaturé, conduit à une assistance électrophile à la rupture de la liaison M-P avec les mêmes conséquences que pour les réactions

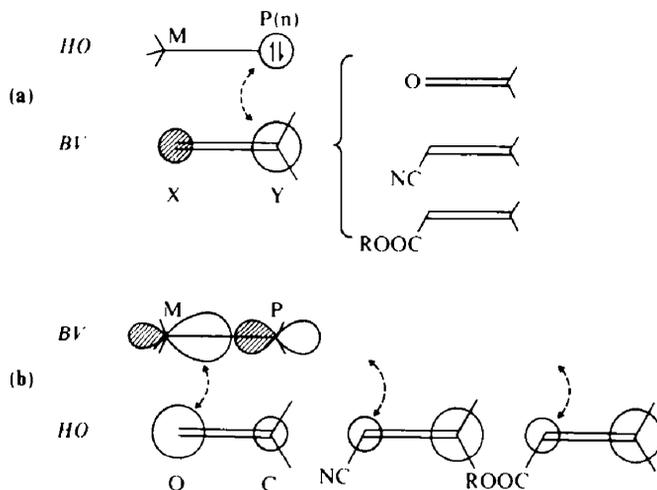


Fig. 3.

12-16: réactions plus rapides que les réactions  $S_N$ , M proprement dites et contrôle frontalier accru (rétention) au niveau de la deuxième étape. Celle-ci verrait les électrons de la HO de la liaison  $\sigma_{M-P}$  passer sur P(n), et la HO du système insaturé attaquer la liaison M-P par la BV  $\sigma_{M-P}^*$ . La Fig. 3 représente les deux étapes (a et b) de ce mécanisme pour l'addition aux réactifs insaturés X = Y (réactions 17-23). Par conséquent, la première étape (Fig. 3a) déterminerait la *régiospécificité* de l'addition et la deuxième (Fig. 3b) la *stéréochimie* au niveau de l'atome de silicium ou de germanium.

Le mécanisme peut être simultané. On aboutit alors à un mécanisme d'échange concerté. Si nous admettons que le pôle nucléophile dur (X) du réactif X = Y doit occuper une position équatoriale dans l'intermédiaire BPT (Bipyramide trigonale) (attaque équatoriale voir<sup>71</sup>), celui-ci peut être représenté par la Fig. 4. L'angle C-M-C intracyclique dans les sila- ou germacyclopentanes étant voisin de 90° (92°-98°),<sup>32</sup> l'intermédiaire de la Fig. 4(b), dans lequel le cycle occupe une position axiale-équatoriale doit être plus stable que 4(a).

Remarquons, en outre, que la première étape de ce mécanisme explique aussi la régiospécificité des réactions avec les acrylates (réactions 22 et 23). Dans ces composés, le carbone terminal, qui se lie au

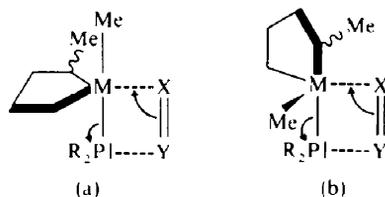


Fig. 4.

phosphore dans 1, étant porteur à la fois du plus gros coefficient de la HO et de la BV,<sup>30,31</sup> la première étape ne peut mettre en jeu la BV  $\sigma_{M-P}^*$  du substrat, ce qui lierait l'atome M au carbone terminal (HO) du réactif acrylique.

Dans le cas de l'addition aux hétérocumulènes (réactions 24-34), un schéma réactionnel analogue peut être envisagé. L'atome Y dans X-Y-Z, porteur du plus gros coefficient de la BV, se fixe au phosphore de la liaison M-P, et l'atome M se lie à l'un des deux centres nucléophiles X ou Z (Fig. 5).

L'addition d'autres germanes fonctionnels à liaison Ge-O, Ge-S ou Ge-N,<sup>35</sup> qui sont généralement plus réactifs que les silanes isologues, conduisent aussi à la fixation de l'atome O, S ou N sur le centre électrophile

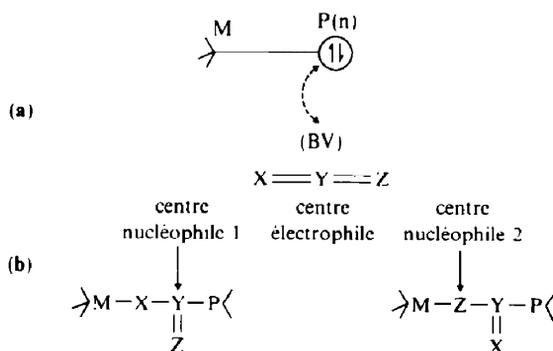


Fig. 5.

Tableau 3. Données spectrométriques de RMN des adduits 14-31

Adduit	$\delta_{\text{H}} - \text{Me}^{\text{(a,c)}}$		$\delta_{\text{P}}^{\text{(b,c)}}$	
	Z	E	Z	E
<u>14</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{OCH(Ph)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.13	0.09	-0.7	-1.0
<u>15</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Ge} \begin{matrix} \text{OCH(Ph)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.28	0.26	(-1.3 ; -0.9 ; -0.4 ; +0.1)	
<u>16</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{OCH(Me)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.28 (-1.76)	0.28 (-3.91)	(-3.3 ; -4.3 ; -4.6 ; -5.1)	
<u>17</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Ge} \begin{matrix} \text{OCH(Me)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.40	0.34	(-4.5 ; -5.3 ; -5.8 ; -7.8)	
<u>18</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{OC(Me)(Ph)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.17	0.15	(+17.5 ; +17.9 ; +18.3 ; +18.5)	
<u>19</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{CH(COOMe)CH}_2\text{PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.38	0.33	-20.3	-20.8
<u>20</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{CH(CN)CH}_2\text{PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.23	0.17	-19	-21.6
<u>21</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{OC(=CH}_2\text{)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.10	0.08	-9	-10.5
<u>22</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Ge} \begin{matrix} \text{OC(=CH}_2\text{)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.48	0.44	-7.5	-9
<u>23</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{OC(=CPh}_2\text{)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.03 (-1.76)	0.03 (-4.51)	-13.3	-14.1
<u>24</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Ge} \begin{matrix} \text{OC(=CPh}_2\text{)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.29	0.27	-12.8	-12.8
<u>25</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{N(Ph)C(=S)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.68	0.59	+10	+10
<u>26</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Ge} \begin{matrix} \text{N(Ph)C(=S)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.70	0.64	+13	-1
<u>27</u> $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{Si} \begin{matrix} \text{OC(=NPh)PEt}_2 \\ \text{Me} \end{matrix}$	0.40 (-0.27)	0.39 (-4.14)	+0.4	-8.1

du réactif insaturé. Par contre, la deuxième étape du mécanisme peut faire intervenir soit le centre nucléophile dur, soit le centre nucléophile mou du réactif. Ainsi, le comportement des aminosilanes et germanes  $\text{R}_3\text{M} \cdot \text{NR}'_2$  est comparable à celui de 1 et 2 vis à vis des isocyanates et des isothiocyanates, mais différent vis-à-vis des cétones dans lesquels le centre nucléophile mou (le carbone-3) intervient partiellement ou totalement.<sup>36</sup> Dans le cas des alcoxygermanes, composés pour lesquels la stéréochimie de ce type de réaction a été déterminée,<sup>15</sup> nous avons

toujours observé la rétention de la configuration du germanium, même lors de l'addition au diphenylcétène qui met en jeu son carbone-3, centre nucléophile mou, aboutissant à l'adduit le plus encombré au niveau du

germanium:  $\text{>Ge C(Ph)}_2\text{-COOR}$ . Par conséquent,

si la régiosélectivité des réactions d'addition des silanes ou germanes fonctionnels à divers réactifs insaturés est liée à la nature de la fonction,<sup>35</sup> la stéréochimie au

Tableau 3. Données spectrométriques de RMN des adduits 14-31

Adduit	Structure	$\delta_{M-Me}^{(a,c)}$		$\delta_{31P}^{(b,e)}$	
		Z	E	Z	E
28	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \nearrow N(Ph)C(=O)PEt_2 \\ \searrow Me \end{matrix}$	0.63 (+0.04)	0.63 (-3.08)	-0.2	-7.0
29	$c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \nearrow N(Me)C(=O)PEt_2 \\ \searrow Me \end{matrix}$	0.15 (-0.9)	0.15 (-4.3)	+3.6	+3.6
30	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \nearrow N(Me)C(=O)PEt_2 \\ \searrow Me \end{matrix}$	0.55 (-0.7)	0.48 (-4.0)	+2.9	+2.9
31	$c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \nearrow SC(=S)PEt_2 \\ \searrow Me \end{matrix}$	0.66	0.55	-0.9	-1.5

(a)  $\delta^1_H$  et  $^{13}C$  (entre parenthèses) relatifs au TMS, notés négatifs à champ fort; solvant  $C_6D_6$ ;

(b)  $\delta^{31}P$ : référence externe  $H_3PO_4$  à 85%, notés négatifs à champ fort;

(c) Les produits issus des aldéhydes, de l'acétophénone, de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle ont un centre d'asymétrie supplémentaire qui n'a pas d'influence sur les signaux M-Me ( $^1H$  et  $^{13}C$ ) Z et E. Une division des signaux  $^{31}P$  apparaît parfois (valeurs entre parenthèses), mais l'attribution aux divers stéréoisomères n'a pas été effectuée.

niveau de l'atome Si ou Ge (rétention de configuration) paraît indépendante du site réactionnel.

#### ANALYSE STRUCTURALE

Les corrélations de configuration sont réalisées selon une technique déjà décrite,<sup>11-19</sup> d'après la position relative des signaux de RMN des groupements M-Me ( $^1H$  et  $^{13}C$ ) dans les isomères géométriques Z et E, nommés selon la règle séquentielle (Cahn, Ingold, Prelog). Le groupement méthyle lié au carbone-2 du cycle dans les composés du type A provoque un blindage du groupement M-Me en position *cis*, par rapport au même groupement en position *trans*. Cet effet étant moins important en résonance du proton qu'en résonance du carbone 13 (effet  $\gamma$ ),<sup>11-19</sup> cette dernière technique sera de préférence utilisée dans l'analyse configurationnelle de systèmes stéréochimiques particuliers (présence de groupements volumineux et/ou anisotropes).<sup>15</sup>

Les études de RMN portant sur le premier atome du groupement fonctionnel  $^1H^{11,12}$ ,  $^{19}F^{11}$ ,  $^{31}P^{18}$  sont en accord avec les attributions configurationnelles précédentes.

Les données spectrométriques de certains composés décrits dans ce travail ont déjà été rapportées dans nos travaux antérieurs: 1, 2<sup>18</sup>; 3, 9<sup>11</sup>; 4, 6, 8.<sup>12</sup> Les composés 5 et 7 ont aussi été préparés par action du lithien correspondant ( $n-BuLi$ ;  $CH_2=CHCH_2Li$ ) sur les isomères Z et E du diméthyl-1,2 silacyclopentane:<sup>13</sup> 5,  $\delta M-Me(CCl_4)$ : 0.02 (Z), -0.02 (E); 7,  $\delta M-Me(CCl_4)$ : 0.06 (Z), 0.013 ppm (E) (Spectre  $^1H$ ).

Les dérivés carboxylés 10 à 13 sont caractérisés par deux signaux M-Me ( $^1H$ , singulets) à  $\delta$  0.33, 0.43, 0.36,

0.42 (Z) et  $\delta$  0.28, 0.38, 0.32, 0.37 (E) respectivement. Les dérivés carboxylés germaniés isologues n'ont pu être analysés, leur épimérisation rapide dans le milieu réactionnel conduisant à une coalescence des signaux M-Me (Z et E). Le même phénomène a déjà été observé dans le cas de certains dérivés germaniés du type A (halogénures, sulfonates).<sup>12,13</sup> La stéréochimie de rupture de la liaison M-P dans 1 et 2 par divers réactifs halogénés ( $CX_4$ ,  $RX$ ) n'a pu être observée pour la même raison.

Le Tableau 3 rassemble les données spectrométriques de RMN des produits nouveaux d'addition aux réactifs insaturés. L'analyse est effectuée sur les signaux M-Me  $^1H$  obtenus sans accumulateur à 60 MHz. Quand ces signaux sont confondus ou mal résolus, on fait appel aux signaux M-Me  $^{13}C$ , en découplage total à 15.08 MHz, dans les conditions qui donnent habituellement à partir des diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentanes des rapports Z/E calculés par  $^1H$  et  $^{13}C$  voisins. Cette analyse est complétée par la mesure des intensités relatives des signaux  $^{31}P$  à 36.4 MHz, correspondant à des spectres accumulés avec un délai entre deux impulsions (9 s.) très supérieur au temps de relaxation du noyau  $^{31}P$ .

La régiospécificité de l'addition des silyl- ou germylphosphines sur les hétérocumulènes dissymétriques et les acrylates a déjà été démontrée à l'aide de critères spectrométriques IR et de RMN.<sup>23,37</sup> Nous les retrouvons dans l'analyse des adduits correspondants (Tableau 1, réactions 24-33), et nous ne les rapporterons pas ici. Dans le cas des isocyanates (réactions 30-33) le mode d'addition est plus difficile à déterminer. Toutefois, l'addition de 1 (ou 2) sur la liaison C=O, ou sur la liaison C=N est corroborée par

le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  des adduits (solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ , réf. TMS):

- 27:  $^{13}\text{C}=\text{N}$ ,  $\delta$ 142.8 ppm; absence de  $^{13}\text{C}=\text{O}$   
 28:  $^{13}\text{C}=\text{O}$ ,  $\delta$ 185.5 (Z), 183.4 (E) ppm;  $^{13}\text{C}(\text{Ph})-\text{N}$ ,  
 142.1 ppm  
 29:  $^{13}\text{C}=\text{O}$ ,  $\delta$  187.1 (Z), 185.8 (E) ppm  
 30:  $^{13}\text{C}=\text{O}$ ,  $\delta$  185.2 (Z), 183.4 (E) ppm

### CONCLUSION

Les réactions de substitution nucléophile du groupement dialkylphosphino lié au silicium (ou au germanium), essentiellement lors des réductions ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ) et des alkylations par les organométalliques ( $\text{RLi}$ ,  $\text{RMgX}$ ), montrent un comportement de "mauvais partant" pour ce groupement. Il est situé au voisinage de l'hydrogène dans l'échelle de labilité nucléofuge des groupements liés au silicium de Sommer et Corriu. La stéréochimie des réactions  $\text{S}_{\text{N}}-\text{M}$  (Si, Ge) est très nettement orientée vers la rétention de configuration de l'hétéroatome M. Le comportement de  $\text{PR}_2$  dans ces réactions paraît analogue à celui du groupement  $\text{NR}_2$ , mais tout à fait différent de celui du groupement SR qui conduit à une stéréochimie des réactions  $\text{S}_{\text{N}}-\text{M}$  nettement orientée vers l'inversion de configuration au niveau de M. L'addition des diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 sila (ou germa) cyclopentanes à divers réactifs insaturés confirme cette orientation stéréochimique. En particulier, l'addition régio- et stéréospécifique aux hétérocumulènes dissymétriques (nucléophiles ambidents) peut être interprétée par la mise en oeuvre, sous contrôle orbitalaire, d'un mécanisme de rupture de la liaison métal IVB-phosphore avec assistance électrophile.

Le même type d'assistance électrophile avec les réactifs protoniques conduit à un processus non (ou faiblement) stéréospécifique par suite de l'instabilité configurationnelle des produits formés.

Des intermédiaires à silicium (ou germanium) bipyramidal trigonal sont envisagés à partir des études récentes dans le domaine de la réaction de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Analyse RMN et CPV. L'appareillage et les conditions ont été décrits dans les publications antérieures.

RMN:  $^{31}\text{P}$ <sup>16a,18</sup>,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ <sup>11,12,16a,18</sup>

CPV: pour les composés 3 et 4.<sup>11,12</sup>

#### Réactions 1-6

Les solutions d'agent réducteur préparées en laissant une nuit sous agitation un excès de  $\text{LiAlH}_4$  ou  $\text{LiBH}_4$  en présence du solvant, sont titrés selon Felkin.<sup>33</sup> La partie surnageante ainsi titrée est immédiatement utilisée pour la réaction. La molarité est d'environ 0.027 M ( $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ), 0.018 M ( $\text{LiAlH}_4$ , THF), 0.066 M ( $\text{LiBH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ).

Les réactions ont lieu sous atmosphère d'azote.

La quantité de solution réductrice, prélevée à la seringue, est en excès de 100% par rapport aux composés 1 ou 2 (2x mole pour x mole resp.) Dans chaque expérience la quantité de 1 ou 2 utilisée est de l'ordre de 200 à 400 mg. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante et les analyses stéréochimiques de 3 ou 4 effectuées par CPV après hydrolyse de prélèvements fractionnées jusqu'à la fin de la réaction.

#### Réactions 7-11

Le n-butyllithium est employé en solution dans le mélange éther/hexane (1 M), puis dilué 5 fois par de l'éther anhydre.

L'allyllithium est préparé selon Scyferth<sup>34</sup> à partir de l'allyltriphénylétain et du phényllithium.

Ces organolithiens sont dosés avant l'emploi par iodométrie. Un excès de 100% par rapport aux composés 1 ou 2 (1.5-2 g) est utilisé 2x mole pour x mole resp.)

Les réactions 7 et 8 ont lieu en solution éthérée dans un tube scellé, sous atmosphère d'argon, respectivement à 80° (1 h) et à 70° (10 jours). Le rendement après hydrolyse du mélange réactionnel, extractions à l'éther et séchage sur sulfate de sodium, est de 90% pour le dérivé silicié 5 et de 40% pour l'isologue germanié 6.

Les réactions 9 et 10, au reflux de l'éther (24 h) donnent, après hydrolyse, extractions et séchage, un rendement en dérivés allyliques, 7 et 8 de 60% et 40%.

Les dérivés 5 à 8 sont connus<sup>12,13</sup> (Voir Analyse structurale).

#### Réactions 12-16

Ces réactions sont directement effectuées dans le tube d'analyse par RMN( $^1\text{H}$ ), en ajoutant progressivement le réactif protonique et en déterminant chaque fois les rapports d'isomères Z/E dans le produit comme indiqué plus haut.

#### Réactions 17-34

Comme pour les réactions 12-16, elles sont effectuées directement dans le tube d'analyse par RMN.  $^1\text{H}$  (50 à 100 mg de substance) ou  $^{13}\text{C}$  (400 à 500 mg). Les données spectrométriques sont consignées dans le tableau 3.

Remerciements - Nous remercions vivement M. le Professeur R. J. P. Corriu et le Dr. C. Guérin (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier) pour la communication du manuscrit sur les mécanismes des réactions  $\text{S}_{\text{N}}-\text{Si}$ .<sup>71</sup>

### BIBLIOGRAPHIE

1. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York (1965).
2. L. H. Sommer et J. D. Citron, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5797 (1967);<sup>a</sup> L. H. Sommer et W. D. Korte, *Ibid.* **89**, 5802 (1967);<sup>b</sup> L. H. Sommer et J. McLick, *Ibid.* **89**, 5806 (1967);<sup>c</sup> L. H. Sommer et H. Fujimoto, *Ibid.* **91**, 7040 (1969);<sup>d</sup> L. H. Sommer et D. L. Bauman, *Ibid.* **91**, 7045 (1969);<sup>e</sup> L. H. Sommer et K. T. Rosborough, *Ibid.* **91**, 7067 (1969);<sup>f</sup> L. H. Sommer, W. D. Korte et C. L. Frye, *Ibid.* **94**, 3463 (1972);<sup>g</sup> L. H. Sommer, J. McLick et C. M. Golino, *Ibid.* **94**, 669 (1972);<sup>h</sup> D. N. Roark et L. H. Sommer, *Ibid.* **95**, 969 (1973).
3. L. H. Sommer et M. A. Silverman, *J. Org. Chem.* **38**, 636 (1973).
4. R. Corriu et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3491 (1969);<sup>a</sup> R. Corriu et G. Royo, *Ibid.* 4681 (1972);<sup>b</sup> R. Corriu et G. Lanneau, *Ibid.* 3102 (1973).
5. R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron* 4289 (1971).
6. R. J. P. Corriu et B. J. L. Henner, *J. C. S. Chem. Commun.* 116 (1973);<sup>a</sup> R. Corriu, C. Guérin et J. Massé, *Ibid.* 75 (1975);<sup>b</sup> E. Colomer, R. Corriu et A. Vioux, *Ibid.* 175 (1976).
7. R. J. P. Corriu et G. F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.* **67**, 243 (1974);<sup>a</sup> R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau et M. Léard, *Ibid.* **64**, 79 (1974);<sup>b</sup> R. Corriu et M. Henner-Léard, *Ibid.* **64**, 351 (1974);<sup>c</sup> R. J. P. Corriu et M. Henner, *Ibid.* **74**, 1 (1974);<sup>d</sup> R. J. P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *Ibid.* **104**, 293 (1976);<sup>e</sup> C. Brelière, R. J. P. Corriu et G. Royo, *Ibid.* **148**, 107 (1978);<sup>f</sup> R. J. P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *Ibid.* **150**, 27 (1978);<sup>g</sup> R. J. P. Corriu, J. M. Fernandez et C. Guérin, *Ibid.* **152**, 21 (1978);<sup>h</sup> R. J. P. Corriu, J. M. Fernandez et C. Guérin, *Ibid.* **152**, 25 (1978);<sup>i</sup> R. J. P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *Ibid.* **154**, 33 (1978);<sup>j</sup> C. Brelière, R. J. P. Corriu, A. de Saxce, F. Larcher et G. Royo, *Ibid.* **164**, 19 (1979);<sup>k</sup> R. J. P. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.* **198**, 231 (1980).
8. D. L. Wilhite et L. Spalter, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2100 (1973);<sup>a</sup> P. Baybutt, *Mol. Phys.* **29**, 389 (1975);<sup>b</sup> F. Keil et R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4737 (1976).
9. G. Frenking, H. Kato et K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 2095 (1976).

- <sup>10a</sup>C. Minot, *Thèse, Université de Paris-Sud (Orsay), No. 1938 (A)* (1977); <sup>b</sup>Nguyen Trong Anh et C. Minot, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 103 (1980).
- <sup>11a</sup>F. K. Cartledge, J. M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.* **154**, 187 (1978); <sup>b</sup>J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, F. K. Cartledge et J. M. Wolcott, *Ibid.* **154**, 203 (1978).
- <sup>12</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et J. Cavezzan, *Ibid.* **165**, 163 et 175 (1979).
- <sup>13</sup>J. Dubac, J. Cavezzan, A. Laporterie et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- <sup>14a</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.* **128**, C18 (1977); <sup>b</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly *Ibid.* **153**, 289 (1978).
- <sup>15</sup>J. Dubac, G. Dousse, J. Barrau, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.* **4499** (1978).
- <sup>16a</sup>J. Escudié, C. Couret, J. Dubac, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Ibid.* **3507** (1979); <sup>b</sup>J. Escudié, C. Couret, J. Dubac, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, IX<sup>e</sup> Symposium International de Chimie Organométallique, Dijon (1979).
- <sup>17a</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Lett.* **525** et **3495** (1972); <sup>b</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron* **30**, 749 et 759 (1974); <sup>c</sup>B. G. McKinnie, N. S. Bhacca, F. K. Cartledge et J. Fayssous, *J. Org. Chem.* **41**, 1534 (1976); <sup>d</sup>H. Sakurai et M. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 3185 (1976).
- <sup>18</sup>J. Dubac, J. Escudié, C. Couret, J. Cavezzan, P. Mazerolles et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.* **174**, 263 (1979).
- <sup>19a</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **282**, 253 (1976); <sup>b</sup>J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *J. Organometal. Chem.* **139**, 271 (1977).
- <sup>20a</sup>R. J. P. Corriu et B. J. L. Henner, *Ibid.* **101**, C4 (1975); <sup>b</sup>R. Corriu et C. Guérin, *Ibid.* **144**, 165 (1978).
- <sup>21a</sup>C. Couret, J. Escudié, P. Rivière, J. Satgé et G. Redoules, *Ibid. Chem.* **84**, 191 (1975); <sup>b</sup>J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **280**, 783 (1975); <sup>c</sup>J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **361** (1978); <sup>d</sup>J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **174**, 263 (1979); <sup>e</sup>C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.* **111**, 263 (1976); <sup>f</sup>J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 240 (1976).
- <sup>22</sup>E. W. Abel et J. H. Sablerwal, *J. Chem. Soc. (A)* **1105** (1968).
- <sup>23a</sup>C. Couret, *Thèse, Université P. Sabatier, Toulouse, No. 541* (1973); <sup>b</sup>J. Escudié, *Ibid. No. 838* (1978).
- <sup>24a</sup>G. J. D. Peddie, J. M. Shafir et S. G. McGeachin, *J. Organometal. Chem.* **14**, 505 (1968); <sup>b</sup>F. Meganem, A. Jean et M. Lequan, *Ibid.* **74**, 43 (1974).
- <sup>25</sup>C. Eaborn, R. E. E. Hill et P. Simpson, *Ibid.* **37**, 251 (1972).
- <sup>26</sup>W. B. Jensen, *Chem. Rev.* **78**, 1 (1978).
- <sup>27a</sup>J. W. Wheeler et R. H. Chung, *J. Org. Chem.* **34**, (1969), 1149 (1969); <sup>b</sup>J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron Lett.* **3015** (1972).
- <sup>28</sup>C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, *J. Organometal. Chem.* **91**, 11 (1975).
- <sup>29</sup>F. Carré et R. Corriu, *Ibid.* **65**, 343 (1974).
- <sup>30</sup>G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley Interscience, New York (1974).
- <sup>31</sup>I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley Interscience, London (1976).
- <sup>32a</sup>K. G. Dzhanaridze, *Sobshch. Akad. Nauk. Gruz SSR* **29**, 401 (1962); <sup>b</sup>J. R. Doring et J. N. Willis Jr., *J. Mol. Spec.* **32**, 320 (1969); <sup>c</sup>J. Laane, *J. Chem. Phys.* **50**, 1946 (1969); <sup>d</sup>H. M. Seip, *Ibid.* **54**, 440 (1971); <sup>e</sup>J. R. Durig, W. J. Lafferty et V. F. Kalinsky, *J. Phys. Chem.* **80**, 1199 (1976); <sup>f</sup>E. C. Thomas et V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **51**, 4327 (1969).
- <sup>33</sup>H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **347** (1951).
- <sup>34</sup>D. Seyferth et M. A. Weiner, *Org. Synth., Coll. Vol. V* **452** (1973).
- <sup>35</sup>M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, New York (1971).
- <sup>36a</sup>W. W. Limburg et H. W. Post, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 430 (1962); <sup>b</sup>J. F. Klebe, J. B. Bush et J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4400 (1964); <sup>c</sup>R. H. Cragg et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)* **82** (1966); <sup>d</sup>J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *C. R. Acad. Sci. Paris* **259**, 4733 (1964); <sup>e</sup>J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4093** (1968).
- <sup>37a</sup>J. Satgé et C. Couret, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **264**, 2169 (1967); <sup>b</sup>J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.* **24**, 633 (1970); <sup>c</sup>J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *Ibid.* **34**, 83 (1972); <sup>d</sup>C. Couret, J. Satgé et F. Couret, *Ibid.* **47**, 67 (1973).
- <sup>38</sup>W. Reichen, *Chem. Rev.* **78**, 569 (1978).