

LA POLYSILYLATION DIRECTE: UNE VOIE RAPIDE D'ACCÈS À DES MODÈLES D'ENCOMBREMMENT STÉRIQUE TRÈS ÉLEVÉ

M. LAGUERRE et J. M. LÉGER

ERA 890, Structure tridimensionnelle et Activité pharmacodynamique, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, F-33000 Bordeaux, France

et

D. YOUHOVOULOU N'GABÉ, C. BIRAN et J. DUNOGUÈS

Laboratoire de Chimie organique du Silicium et de l'Étain, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex, France

(Received in France 28 July 1984)

Résumé—La tétrasilylation des *t*-butyl-, triméthylsilyl- et *o*-bis(triméthylsilyl)benzènes a été réalisée au moyen du réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$, avec d'excellents rendements. Elle conduit à des dérivés cyclohexéniques isolés respectivement sous la forme d'un (1), deux (2a et 2b) et un (3) isomères de configuration, constituant des modèles stéréochimiques originaux. L'étude par diffraction des rayons X de 1 et la comparaison des données RMN (^1H et ^{29}Si) des quatre produits a conduit à attribuer à chacun une structure, dans laquelle la présence d'un groupe *t*-Bu ou SiMe_3 en position vinylique entraîne que le groupe silyle porté par le carbone Csp^3 vicinal soit en position *pseudo*-axiale. Le composé 3, premier cyclohexène hexasilylé en 1, 2, 3, 4, 5, 6 aurait une structure *pseudo*-chaise dans laquelle les quatre groupes silyles liés à des atomes de carbone sp^3 sont en position *pseudo*-axiale.

Abstract—Reductive tetrasilylation of *t*-butyl-, trimethylsilyl- and *o*-bis(trimethylsilyl)benzenes with $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ was carried out in high yields, giving the corresponding cyclohexene derivatives [one (1), two (2a and 2b) and one (3) isomers, respectively]. X-Ray structure analysis of 1 and comparison of NMR (^1H , ^{29}Si) data of the four products allowed complete structure assignments. The presence of a *t*-Bu or Me_3Si group in the vinylic position requires that the Me_3Si group attached to the vicinal Csp^3 atom be in the *pseudo*-axial position. For the first 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexasilylated cyclohexene 3 we propose a *pseudo*-chair structure in which the four silyl groups attached to Csp^3 atoms are in *pseudo*-axial positions.

Le groupe Me_3Si n'est généralement pas considéré comme un groupe très encombrant en raison de la longueur de la liaison $\text{Si}-\text{C}$ (1,88 Å). Ainsi, alors que $\text{C}(\text{t-Bu})_4$ n'a jamais été préparé à notre connaissance, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_4$ a pu être très facilement obtenu par voie organométallique à partir de CCl_4 et Me_3SiCl .¹ De nombreux exemples concernant la synthèse de dérivés hautement polysilylés ont été rapportés dans la littérature.² Parmi les réactions les plus significatives, citons la tétrasilylation du noyau aromatique de phénylsilanes,^{3,4} du *tert*iobutylbenzène⁵ ou de la tétraline,⁶ l'hexasilylation du naphthalène^{7,8} ou du pyrène,⁹ l'heptasilylation du benzonitrile¹⁰ ou du phénylacétylène,¹¹ et même l'octasilylation du biphenyle⁷ qui ont conduit à des squelettes très encombrés mais dont la stéréochimie n'avait pas été envisagée. Pourtant le nombre d'isomères apparaissant le plus souvent très limité, ces produits aisément accessibles constituaient des modèles de choix d'un point de vue stéréochimique. Parmi les modèles susceptibles d'être choisis nous en avons retenu plus particulièrement trois :

(a) $\text{t-BuC}_6\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_4$ (1) car nous l'avons obtenu sous la forme d'un seul isomère et nous avons pu analyser sa structure aux rayons X.

(b) $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_4$ (2) en raison du rendement très élevé de sa synthèse et du fait qu'il a été obtenu sous la forme de deux isomères dont l'un est l'analogue du composé 1.

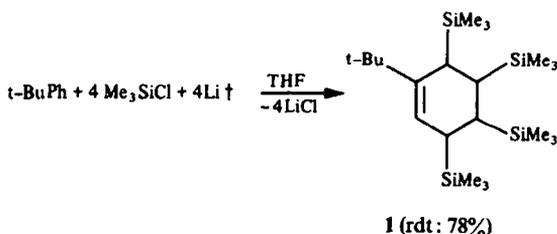
† Le réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ est en fait utilisé en excès modéré pour compenser la formation de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ observée dans tous les cas.

(c) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_6$, cyclohexène hexasilylé en position 1, 2, 3, 4, 5, 6 parce qu'il est le premier dérivé cyclique à 6 chaînons hexasilylés synthétisé à ce jour et qu'il a été obtenu sous la forme d'un seul isomère.

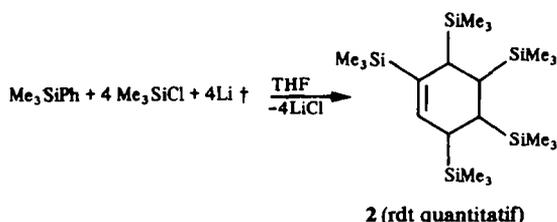
RÉSULTATS

Synthèse des dérivés polysilylés

Le tétrakis(triméthylsilyl) - 3,4,5,6 *tert*iobutyl - 1 cyclohexène - 1 (1) a été synthétisé comme suit.



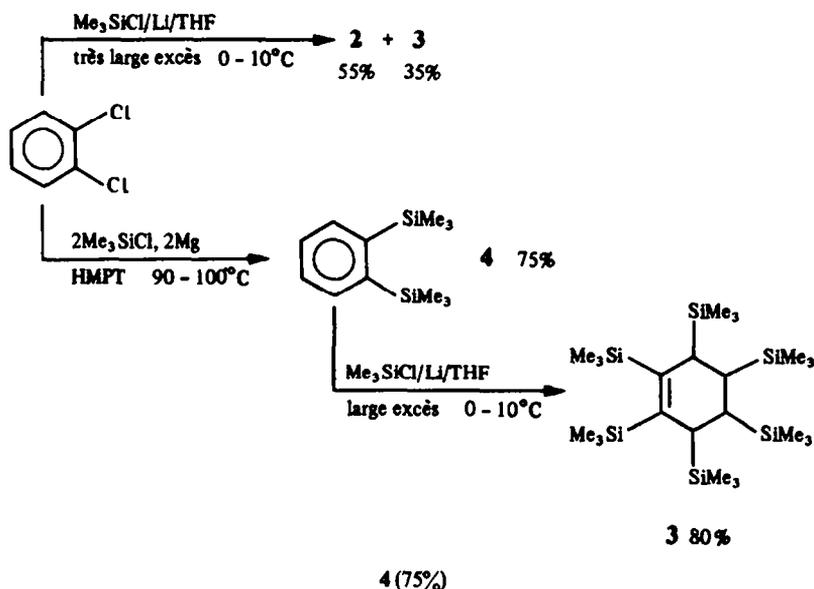
Le pentakis(triméthylsilyl) - 2,3,4,5,6 cyclohexène - 1 (2) a été synthétisé selon le même processus.⁴



Le composé 2 est constitué de deux isomères 2a et 2b (proportions respectives 45/55% en poids).

L'hexakis(triméthylsilyl)-1,2,3,4,5,6 cyclohexène (3) a été obtenu aisément à l'état pur en deux étapes à partir de l'*o*-dichlorobenzène puisque la silylation directe de ce composé conduit à un mélange de 2 et 3.

La structure de 1 ayant pu être établie et l'étude RMN ^1H effectuée, nous avons pu tirer des conclusions quant à la valeur de la constante de couplage en fonction de l'angle dièdre (C_nH_n , $C_{n+1}H_{n+1}$) et comparer nos résultats à ceux que l'on peut obtenir en utilisant les formules de Karplus¹³ ($0^\circ < \Phi < 90^\circ$,



On voit ici que, malgré leur complexité, 1, 2 et 3 sont des composés aisément accessibles à partir de matières premières courantes.

Etude stéréochimique

Etude du composé 1. En dépit des difficultés présentées très souvent par les composés organosiliciés pour donner des cristaux permettant leur analyse aux Rayons X, la structure cristallographique a pu être déterminée (cf. Partie expérimentale).

Les planches indiquant les longueurs de liaisons Si—C = 1,88–1,90 Å, C—C = 1,54–1,56 Å, C=C = 1,33 Å et les angles de valence sont disponibles à la demande.

La vue "ORTEP" de 1 est donnée à la Fig. 1. Les angles dièdres (C_nH_n , $X_{n+1}H_{n+1}$) ou (C_nH_n , $C_{n-1}H_{n-1}$) sont représentés Fig. 2.

Notons que cette structure est à rapprocher de celle obtenue par Birkofer et Ramadan¹⁵ lors de la tétrasilylation du naphthalène. Les spectres RMN ^{13}C et ^{29}Si confirment cette structure (cf. Partie expérimentale).

Les éléments due spectre RMN ^1H de 1 sont donnés ci-après.

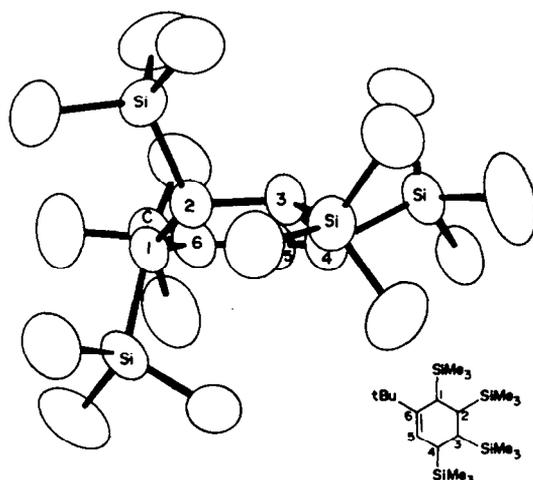
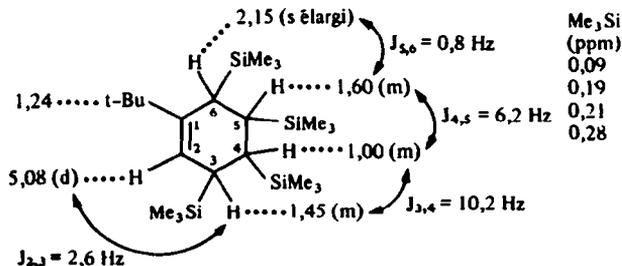


Fig. 1.

$J_{n,n+1} = 8,5 \cos^2 \Phi - 0,28$; $90^\circ < \Phi < 180^\circ$, $J_{n,n+1} = 9,5 \cos^2 \Phi - 0,28$) ou de Teisseire¹⁴ ($0^\circ < \Phi < 90^\circ$, $J_{n,n+1} = 9,3 \cos^2 \Phi + \cos \Phi$; $90^\circ < \Phi < 180^\circ$, $J_{n,n+1} = 12,7 \cos^2 \Phi + \cos \Phi$).



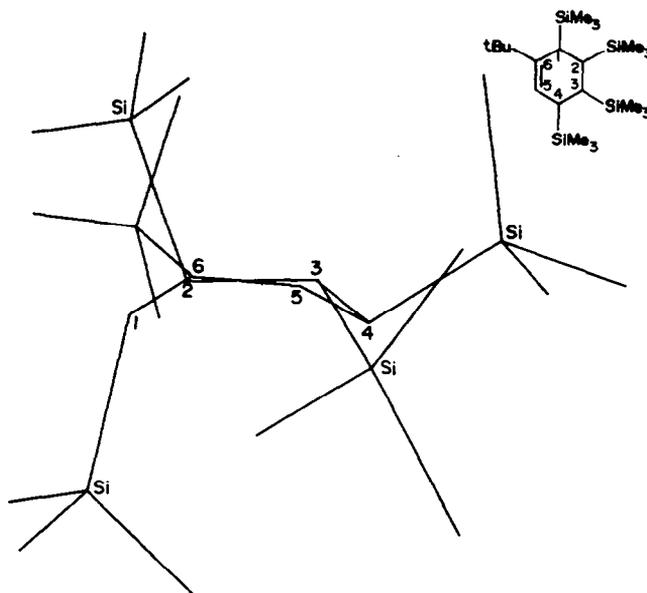


Fig. 2.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

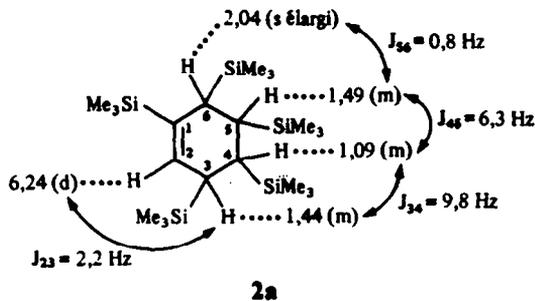
On peut constater que ces formules ne conviennent pas pour calculer les angles dièdres dans le cas de molécules siliciées. D'autres formules, plus récentes, ont été appliquées sans non plus donner de bons résultats. Toutefois le principe d'une valeur faible de 2J lorsque l'angle dièdre est voisin de 90° et forte pour un angle voisin de 0 ou 180° est globalement respecté.

Il faut souligner que les données RMN de 1 ont servi de référence pour l'attribution des signaux dans le cas des deux isomères mis en évidence dans le cas de 2.

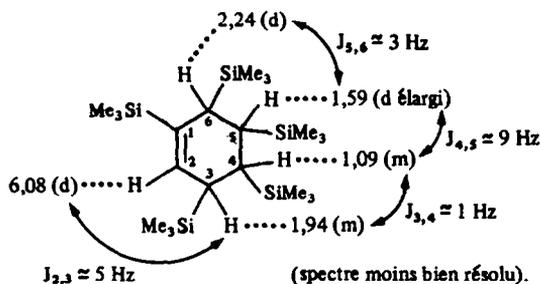
Etude des stéréoisomères 2a et 2b. En RMN 1H , l'un des isomères de 2 formé, a un spectre très semblable à celui de 1.

enchainements carbonés du type $Si-CH-CH-Si$ augmente la constante de couplage J_{12} si C_1C_2 est une simple ou une double liaison. Il faut également noter que les valeurs de J qui sont indiquées sont de réelles constantes de couplage (établies par double irradiation au niveau de H_1 et H_6 en opérant à 90 MHz ou en enregistrant le spectre à 270 MHz, ce qui permet d'obtenir un spectre pratiquement au premier ordre).

En plus des signaux attribuables aux protons des cinq groupes $SiMe_3$, à $\delta = 0,09; 0,07; 0,11; 0,18$ et $0,19$ ppm (les deux derniers signaux étant bien distincts sur un spectre enregistré à 90 MHz), on observe les signaux indiqués dans la figure correspondante, montrant en plus de certains déplacements chimiques voisins des constantes de couplage très comparables.



2a



2b

Les résultats observés ne sont pas surprenants puisque l'on sait que la présence du silicium fixé sur des

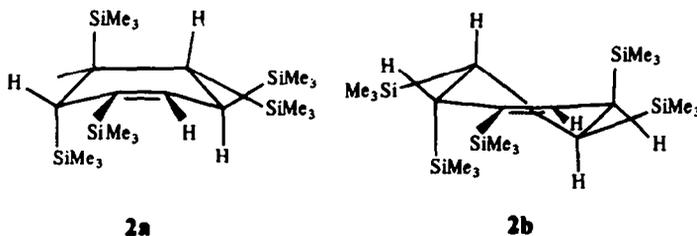
Tableau 1. Constantes de couplage calculées et mesurées pour le composé 1 (Hz)

Angles dièdres	Valeur de l'angle dièdre	J considéré	J_{calc} selon Karplus	J_{calc} selon Teisseire	J_{max}
C_2H_2, C_3H_3	87°	J_{23}	0,3	0,1	2,6
C_3H_3, C_4H_4	145°	J_{34}	6,1	7,7	10,2
C_4H_4, C_5H_5	130°	J_{45}	3,6	4,6	6,2
C_5H_5, C_6H_6	93°	J_{56}	0,3	0,0	0,8
C_6H_6, C_2H_2	164°	J_{62}	—	—	0,0

Les études RMN ^{13}C et ^{29}Si sont en accord avec les structures proposées (cf. Partie expérimentale).

Le composé **2b**, par contre, se différencie nettement de **1** et donne, à 270 MHz, des signaux élargis (pour des raisons que nous ne pouvons expliquer), ce qui permet aisément la distinction entre **2a** et **2b** mais ne permet pas d'affiner les données recueillies pour **2b** qui sont indiquées dans la figure correspondante, à l'exception des signaux attribuables aux groupes SiMe_3 à $\delta = 0,09$; $0,14$; $0,15$; $0,18$ et $0,21$ ppm.

L'encombrement stérique élevé de **2b** et surtout les valeurs des différents constantes de couplage sont en accord avec la structure proposée sous toutes réserves ci-après.



Cette structure tient compte du fait que la présence du groupe SiMe_3 en **1** imposerait que Si_6 soit en position *pseudo*-axiale, pour des raisons stériques. Une structure du type *pseudo*-bateau imposerait, pour que les autres constantes de couplage puissent correspondre à des angles dièdres acceptables, que les valeurs de J_{34} et J_{56} soient pratiquement identiques.

Les données RMN ^{13}C et ^{29}Si sont en accord avec la structure proposée.

Etude du composé 3. En ce qui concerne **3**, seule la structure B ci-dessous est en accord avec les données RMN ^1H mesurées.¹⁶

Il faut préciser que le spectre RMN de **3** ne varie pas entre -80° et $+80^\circ$, ce qui laisse supposer que l'interconversion du cycle est très gênée et donc permet

d'exclure une structure bateau qui n'autorise pas d'avoir à la fois des valeurs de constantes de couplage très faibles et des signaux identiques 2 à 2 pour les groupes SiMe_3 .

Cette structure, dans laquelle tous les groupes SiMe_3 portés par les atomes de carbone sp^3 sont en position axiale, peut paraître surprenante, mais l'est moins si l'on considère que deux groupes silyle consécutifs en position *pseudo*-équatoriale donnent lieu à un encombrement stérique considérable et que, d'autre part, l'existence de la double liaison réduit l'interaction stérique entre Si_3 et Si_5 , Si_4 et Si_6 , respectivement. De plus elle tient compte de l'impossibilité de situer Si_3 et Si_6 en position *pseudo*-équatoriale car l'encombrement

stérique apporté par Si_1 et Si_2 serait alors trop important.

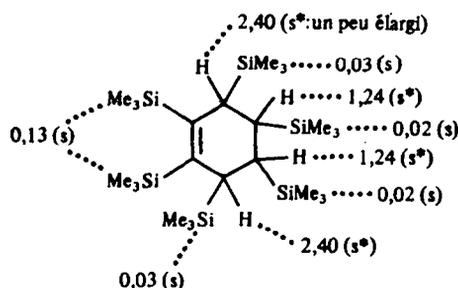
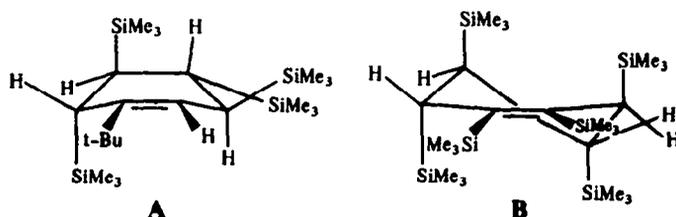
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Généralités

Les dérivés siliciés de base ont été gracieusement fournis par la Société Rhône-Poulenc (MM. Lefort, Brison et Soula) que nous remercions très sincèrement.

Les réactions de silylation ont été conduites à $0-5^\circ$ avec des quantités de réactifs données ci-après, selon un protocole opératoire bien décrit.⁴

Les produits **1**, **2** et **3** dont la formule brute a été établie en spectrométrie de masse et qui donnent des microanalyses satisfaisantes ont été étudiés en RMN avec les appareils suivants : RMN ^1H à 60 MHz, Perkin-Elmer R 12, Varian A-60 A, Perkin-Elmer Hitachi R 24 B; à 90 MHz, Bruker WH-



90; à 270 MHz, Bruker WH-270. RMN ^{13}C Appareil Bruker WH-90 fonctionnant à 15,08 MHz. RMN ^{29}Si Appareil Bruker WH-90 fonctionnant à 17,87 MHz.

Nous tenons à remercier M. Clin (Centre de recherches Paul Pascal F-33600 Pessac) ainsi que M. Barbe et Pétraud (CESAMO, Université de Bordeaux I, F-33405 Talence) pour l'enregistrement des spectres RMN et les discussions fructueuses auxquelles ils se sont prêtés pour interpréter ces spectres.

La séparation **2a** et **2b** en HPLC a été réalisée avec un appareil Jobin-Yvon Chromatospac équipé d'une colonne ($h = 50\text{ cm}$, $\phi = 4\text{ cm}$) contenant 200 g de phase.

Synthèse et Structure de 1

1 a été préparé à partir de 1,8 g (0,25 at-g) de Li, 40 g (0,2 mol plus excès) de Me_3SiCl , 6,7 g (0,05 mol) de Pht-Bu et 150 ml de THF. $1(F_{\text{EtOH}}: 150^\circ)$ a été obtenu avec un rendement de 78%. **1** a été identifié par RMN ^1H (voir Partie Résultats) ^{13}C et ^{29}Si , ces deux dernières techniques confirmant la structure proposée.

RMN ^{13}C (solvant CDCl_3 , réf. int. TMS) (P: primaire; S: secondaire; T: tertiaire; Q: quaternaire): 150,9 (Q, C_1); 123,9 (T, C_2); 36,7 (Q, t-Bu); 33,2 (P t-Bu); 26,5, 26,0, 25,8 (T, atomes de carbone sp^3 du cycle, non attribués); 2,7, 2,1, 0,6 et 0,0 (P. groupes SiMe_3).

RMN ^{29}Si (solvant C_6D_6 , réf. interne TMS): signaux à +7,2, +5,3 +4,9 et +4,1 non attribués.

En IR, **1** possède notamment les bandes caractéristiques du groupe SiMe_3 (vers 1250, 840 et 755 cm^{-1}). Microanalyse (Calc pour $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{Si}_4$: C, 61,9; H, 11,8; Si, 26,3. Tr: C, 61,6; H, 11,6; Si, 26,0%).

Etude cristallographique de 1

Des cristaux convenables ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'éthanol. L'examen de l'un d'eux, de dimensions approximatives 0,5/0,2/0,1 (mm) a permis de déterminer les paramètres cristallins suivants:

Paramètres de la maille: $a = 10,104(3)\text{ \AA}$, $b = 18,374(3)\text{ \AA}$, $c = 15,815(3)\text{ \AA}$, $\beta = 108^\circ$, $84(2)$, $V = 2862\text{ \AA}^3$. Groupe spatial: $P_{21/m}$, $Z = 4$.

4413 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 avec la radiation monochromatique KC du cuivre, pour un angle de Bragg compris entre 1° et 60° .

Il est à noter que l'on observe, au cours de la mesure, une dérive de la valeur des intensités de référence.

La structure a été résolue par la méthode de la multirésolution à l'aide du programme MULTAN.¹² La meilleure solution fait apparaître tous les atomes de la structure excepté les atomes d'hydrogène. L'affinement des coordonnées de chaque atome affecté d'abord d'un facteur d'agitation thermique isotrope puis d'un facteur d'agitation thermique anisotrope, a été réalisé par la méthode des moindres carrés en matrice diagonale. A ce stade, une série de Fourier différence a permis de calculer les coordonnées des atomes d'hydrogène du cycle. Les autres atomes d'hydrogène n'ont pas été recherchés. Le facteur de reliabilité final après affinement sur les coordonnées des atomes d'hydrogène est $R = 0,10$.

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les écarts types entre parenthèses, les longueurs de liaisons, les angles de valence et les angles dièdres avec leurs écarts types sont disponibles à la demande.

La cohésion cristalline faible est seulement assurée par des contacts de van der Waals dont les plus importants sont:

$$\text{C}(10\ x, y, z) - \text{C}(10\ \bar{x}, \bar{y}, 1 - z) = 3,92(2)\text{ \AA}$$

$$\text{C}(10\ x, y, z) - \text{C}(21\ x + \frac{1}{2}, \bar{y} - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}) = 3,68(2)\text{ \AA}$$

$$\text{C}(20\ x, y, z) - \text{C}(26\ x + \frac{1}{2}, \bar{y} - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}) = 3,92(2)\text{ \AA}$$

Ce résultat explique la fragilité de ces cristaux, la dérive des intensités au cours de la mesure, la valeur relativement élevée du facteur de reliabilité.

Synthèse et structure de 2

Le mélange **2a** + **2b** a été obtenu en utilisant le protocole opératoire précédemment décrit (sdé quantitatif)⁴ et avec des proportions de réactifs semblables à celles données pour Pht-Bu. Le mélange **2a** + **2b** obtenu en résidu après dévolatilisation de la phase étherée résultant de la manipulation classique⁴ a été traité en HPLC (phase Lichroprep RP 8, comprimée à 10 bars, injection en solution dans le minimum d'acétone pure), (éluant $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 9/1$ v/v débit 20 ml/min détecteur UV, $\lambda = 230\text{ nm}$).

Dans ces conditions nous arrivons à séparer **2a** et **2b** mais en faible quantité, chacun des produits n'ayant pu être obtenu rigoureusement pur. Aussi, pour nos études, nous avons choisi le plus souvent une voie moyenne permettant un simple enrichissement (**2a/2b** = 30/70).

Les données RMN ^{13}C et ^{29}Si de **2a** et **2b** sont en accord avec les structures proposées.

Pour **2a**. En RMN ^{13}C , on observe des signaux à 141,4 (Q), (C_1); 139,2 (T) (C_2); 28,0, 25,5, 21,6 et 18,1 (4 T), (C_3 , C_4 , C_5 , C_6 non attribués); 1,3, 0,6, -0,2, -0,8 et -1,5 (carbones des 5 groupes SiMe_3 , seul le signal à -0,2 a été attribué au groupe triméthylsilyle en position vinylique).

En RMN ^{29}Si , on observe cinq signaux à 8,4, 5,2, 4,3, 4,2 (Si_3 , Si_4 , Si_5 et Si_6 non attribués) et -5,8 (Si_1).

Pour **2b**. En RMN ^{13}C , on observe des signaux à 142,5 (Q), (C_1); 138,5 (T), (C_2); 31,7, 30,4, 30,1 et 23,1 (C_3 , C_4 , C_5 , C_6 non attribués); 3,4, 2,2, 0,9, 0,15 et -0,05 (carbones des groupes SiMe_3 non attribués).

En RMN ^{29}Si , on observe 5 signaux à 3,9, 3,2, 1,6, -0,8 (Si_3 , Si_4 , Si_5 et Si_6 non attribués) et -6,6 (Si_1).

2a et **2b** n'ayant pu être obtenus rigoureusement purs, nous avons identifié également le mélange initial **2** ($F_{\text{EtOH}}: 110-112^\circ$) par spectrométrie de masse [où le pic moléculaire ($m/e = 442$) notamment est présent] et microanalyse. (Calc pour $\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{Si}_5$: C, 56,9; H, 11,4; Si, 31,7. Tr: C, 56,4; H, 11,0; Si, 31,1%).

Synthèse et structure de 3

Toujours selon le même mode opératoire, à partir de 1,4 g (0,2 at-g) de Li, 21,7 g (0,2 M) de Me_3SiCl fraîchement distillé, 4,5 g (0,02 M) d'*o*-bis(triméthylsilyl)benzène et 100 ml de THF anhydre. **3** ($F_{\text{EtOH}}: 243^\circ$) a été obtenu avec un rendement de 80%.

3 possède en IR les bandes caractéristiques du groupe SiMe_3 (1250, 840 et 755 cm^{-1}) et a été également identifié par spectrométrie de masse, où l'on observe notamment le pic moléculaire ($m/e = 514$), ainsi que par microanalyse. (Calc pour $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Si}_6$: C, 55,9; H, 11,3; Si, 32,7. Tr: C, 56,4; H, 11,2; Si, 32,2%).

Partant de 6 g (~0,9 at-g) de Li, 100 g (0,92 M) de Me_3SiCl , 6 g (0,04 M) d'*o*-dichlorobenzène et 150 ml de THF anhydre, la silylation conduit à **2** (**2a** + **2b** en proportions voisines) (55%) et **3** (35%).

En RMN ^{13}C on observe 3 signaux: 148,8 (T) (C_1 et C_2), 29,2 (T) (C_3 et C_6), 15,3 (T) (C_4 et C_5).

En RMN ^{29}Si , il apparaît également 3 signaux: 7,2 et 4,5 ($\text{Si}(\text{C}_4)$ et $\text{Si}(\text{C}_5)$) ainsi que $\text{Si}(\text{C}_3)$ et $\text{Si}(\text{C}_6)$ non attribués) et -6,9 ($\text{Si}(\text{C}_1)$ et $\text{Si}(\text{C}_2)$).

BIBLIOGRAPHIE

- R. L. Merker et M. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2243 (1963); *J. Org. Chem.* **29**, 953 (1964), etc.
- Voir, par exemple, R. Calas et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem. (Library)* **2**, 277 (1976).
- H. Gilman, R. L. Hanell, C. L. Smith et K. Shiina, *J. Organometal. Chem.* **5**, 387 (1966).
- M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.* **112**, 49 (1976).
- Dow Corning Corp. Brevet britannique No. 988 320 (1965).
- R. Calas, J. Dunoguès, J.-P. Pillot et N. Ardoin, *J. Organometal. Chem.* **73**, 211 (1974).

- ⁷J. Dunoguès, R. Calas, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.* **23**, C50 (1970).
- ⁸M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1227 (1981).
- ⁹M. Laguerre, G. Félix, B. Rezzonico et J. Dunoguès, à paraître.
- ¹⁰C. Biran, J. Dédier, J. Dunoguès, R. Clas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.* **35**, 263 (1972).
- ¹¹J. Dunoguès, P. Bourgeois, J.-P. Pillot, G. Mèrault et R. Calas, *J. Organometal. Chem.* **87**, 169 (1975).
- ¹²P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germani et J.-P. Declercq, "A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction". Documents disponibles aux Universités de Louvain (Belgique) et York (U.K.).
- ¹³M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).
- ¹⁴P. Teisseire, A. Galfre, M. Plattier et B. Corbier, *Recherches* **15**, 52 (1966).
- ¹⁵L. Birkofer et N. Ramadan, *Chem. Ber.* **104**, 138 (1971).
- ¹⁶Par comparaison avec la structure du bis(triméthylsilyl)-1,2 acénaphylène (J. Dunoguès, C. Biran et M. Laguerre, *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry* (H. Sakurai Ed.), p. 157. Ellis Horwood, Westergate (1985)), il est permis de penser que la structure de B est gauche au niveau de la double liaison C=C.