

*Journal of Organometallic Chemistry*, 144 (1978) 155–164  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE DE CYCLODISILANES FONCTIONNELS. ESSAIS D'OBTENTION DE DISILANES OPTIQUEMENT ACTIFS

R.J.P. CORRIU, G.F. LANNEAU, D. LECLERCQ et D. SAMATE

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 554,  
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060  
 Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 22 juillet 1977)

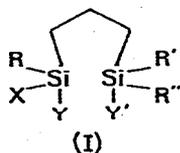
### Summary

The attempted preparation of asymmetric disilacyclopentanes is reported. Alternative routes are described to prepare functional asymmetric organodisilanes, from which cyclic catenated compounds are obtained by intramolecular reduction. These routes are based on the chemical properties of allylsilanes.

### Résumé

La préparation de disilacyclopentanes asymétriques est envisagée. Nous décrivons différentes voies d'accès aux organodisilanes chiraux fonctionnels, susceptibles de conduire aux composés bimétalliques par cyclisation réductrice intramoléculaire. Toutes les méthodes sont basées sur les propriétés de synthèse des allylsilanes.

La réactivité très importante de la liaison Si—Si engagée dans un cycle à 5 chaînons a été mise en évidence [1–4]. Dans le cadre de notre étude des dérivés bimétalliques, il nous a semblé intéressant de préparer des disilacyclopentanes asymétriques. Dans le présent mémoire, nous décrivons les voies d'accès aux carbodisilanes chiraux fonctionnels (I), susceptibles de conduire aux composés bimétalliques par cyclisation réductrice intramoléculaire.



Deux hypothèses de travail ont été envisagées pour obtenir des composés optiquement actifs: (1) Préparer un carbodisilane asymétrique et étudier sa cyclisa-

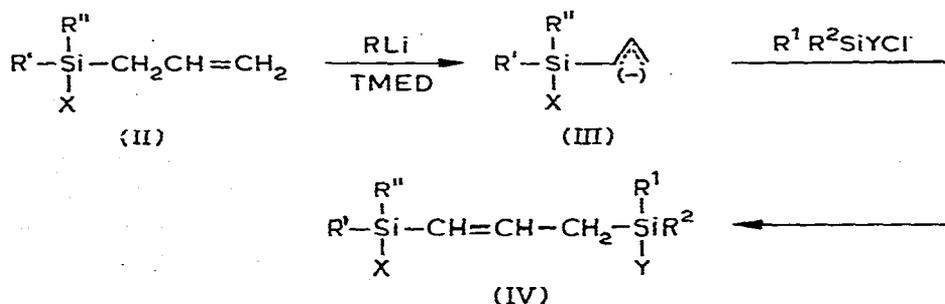
tion en présence de métal alcalin, et (2) dédoubler un disilacyclopentane par cristallisation fractionnée d'un mélange de deux diastéréoisomères, après l'avoir synthétisé sous sa forme racémique.

La première hypothèse suppose une méthode d'accès aux carbodisilanes asymétriques. Ces composés ont pu être obtenus (a) à partir des carbanions  $\alpha$ -siliciés [5] et (b) par hydrosilylation d'allylsilanes.

### Ia. Utilisation des carbanions $\alpha$ -siliciés

Dans un travail précédent [6] nous avons montré que les carbanions allyliques  $\alpha$ -siliciés réagissent avec transposition allylique quasi-totale et addition en bout de chaîne. L'emploi de ces anions pouvait donc représenter une nouvelle méthode de préparation de carbodisilanes fonctionnels, selon le Schéma 1

SCHEMA 1



Pour effectuer cette réaction nous avons employé *t*-BuLi au lieu de *n*-BuLi précédemment utilisé. *t*-BuLi est en effet capable de métaller sans substitution concurrente de la liaison Si-X [7].

Le (phényl- $\alpha$ -naphtylsilyl)allyllithium (III) est obtenu par addition de *t*-BuLi (2 *M* pentane) sur le phényl- $\alpha$ -naphtylallylsilane (II) en présence d'un équivalent de tétraméthyléthylènediamine (TMED), dans l'éther anhydre.

Les différentes réactions effectuées avec le carbanion  $\alpha$ -silicié sont résumées sur le Schéma 2. Elles se caractérisent de la façon suivante: attaque en  $\gamma$  (ex.: hydrolyse avec  $\text{D}_2\text{O}$  montrant l'incorporation de deutérium en  $\gamma$ ); structure *trans* de la double liaison ( $\tau \approx 16$  Hz) et conservation du groupement fonctionnel sur l'atome de silicium (ex.: les cétones conduisent à des alcools  $\gamma$ -siliciés comportant un Si fonctionnel, Va, Vb, Vc)

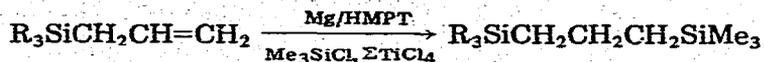
Le carbanion III réagit très rapidement avec les divers chlorosilanes indiqués dans le Schéma 2. Les composés IVa et IVb n'ont pu être isolés avec un degré de pureté suffisant pour être utilisés ultérieurement, mais ont été identifiés par spectroscopie IR et RMN. L'existence de produits secondaires correspond très probablement à la réaction consécutive de métallation des groupes méthyles [8].

Dans le cas des arylchlorosilanes  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiHCl}$ ,  $\text{Ph}-\alpha\text{-NpSiHCl}$ , les produits attendus IVc, IVd et IVe sont isolés avec un rendement de l'ordre de 40%. Par analogie avec les résultats de Hengge et Pletka [9] nous proposons une géométrie *trans* pour la double liaison.

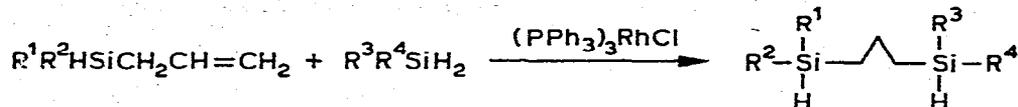
La cyclisation éventuelle au niveau des 2 atomes de silicium, suppose une hy-



du système "S", mise au point par Calas représente une intéressante voie d'accès aux carbodisilanes [15]. Toutefois, le cas des composés ayant un atome de silicium fonctionnel n'a pas été étudié.

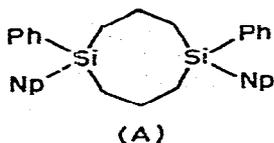


Pour notre part, nous avons envisagé une hydrosilylation intermoléculaire en phase homogène [16] catalysée par  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ .



La réaction est sélective, et constitue une bonne méthode de préparation des carbodisilanes bifonctionnels, bien qu'elle soit sensible à l'encombrement stérique des réactifs.

L'action de  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  sur le phényl- $\alpha$ -naphtylallylsilane conduit à 70% de carbodisilane; à partir du même allylsilane et de  $\text{Ph}\text{-}\alpha\text{-NpSiH}_2$ , le rendement est abaissé à 48% en produit attendu. Nous identifions 3 produits secondaires  $\text{Ph}\text{-}\alpha\text{-NpPrSiH}_2$ ,  $\text{Ph}\text{-}\alpha\text{-NpHSiCH}=\text{CHCH}_3$ , et A correspondant respectivement à la réduc-

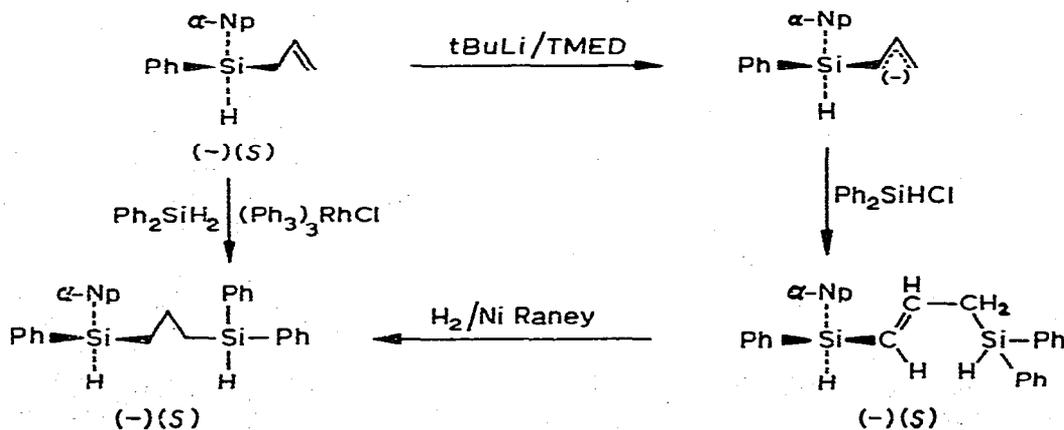


tion, l'isomérisation et la duplication de l'allylsilane.

### Ic. Préparation des composés optiquement actifs

A partir du  $(-)(S)\text{-Ph}\text{-}\alpha\text{-NpHSiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , de configuration connue [17], nous obtenons le même carbodisilane selon les 2 voies (Schéma 3). La réaction

SCHEMA 3

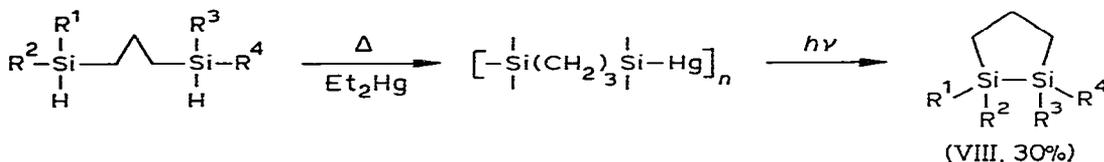


d'hydrosilylation ne modifie pas la configuration du silicium asymétrique, qui conserve son activité optique. La méthode qui consiste à former le silylcarbanion et le mettre en réaction avec  $\text{Ph}_2\text{SiHCl}$  conduit au carbodisilane lévogyre. L'hydrogénation sur  $\text{Ni}(\text{Raney})$  permet d'isoler le disilane VI de configuration (*S*)-Si.

#### Id. Essais de cyclisation

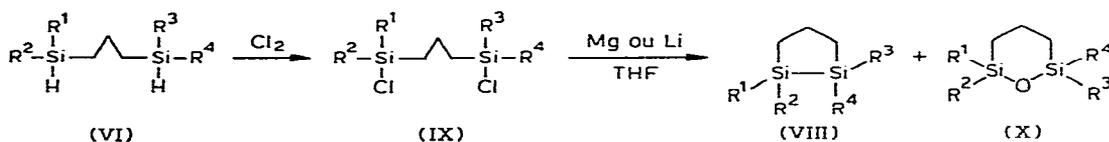
##### Dérivés mercuriques

Le dérivé VI donne avec le diéthylmercure (en large excès) une réaction de couplage intramoléculaire, analogue à celles déjà décrites en série organogermaniée [18].



Le disilacyclopentane VIII a été identifié par spectroscopie. Les méthodes usuelles ne nous ont cependant pas permis de le séparer du produit de départ, présent dans le milieu.

##### Cyclisation réductrice



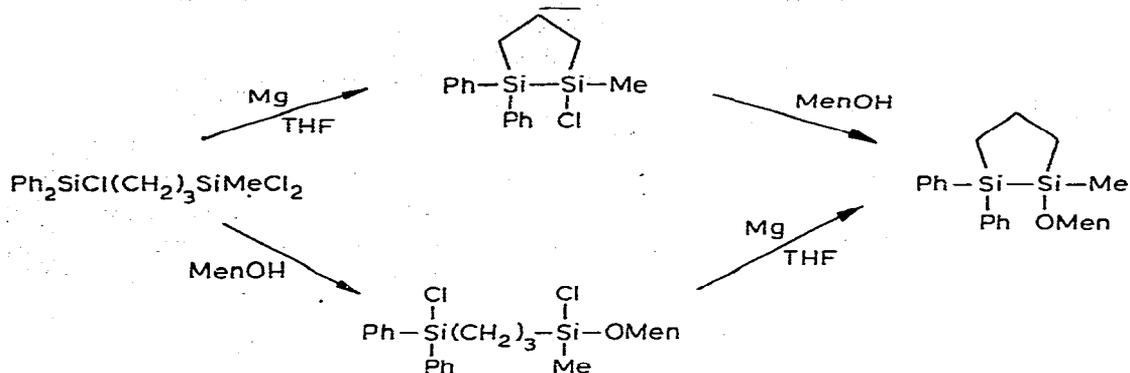
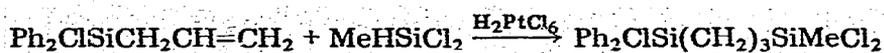
Nous avons utilisé cette méthode [19–20] sur IXa et IXb. (IXa:  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \alpha\text{-Np}$ ; IXb:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^4 = \alpha\text{-Np}$ ).

Nous observons systématiquement, à côté du disilacyclopentane VIII la formation de 1-oxa-2,6-disilacyclohexane (X) [21]. Le disilacyclopentane VIII s'oxydant très facilement, les techniques usuelles ne nous permettent pas de l'isoler chimiquement pur. L'aptitude des disilanes cycliques à l'oxydation a été démontrée sur plusieurs modèles [4,22].

En particulier, les cycles à 5 chaînons très tendus, réagissent avec l'oxygène moléculaire environ 1000 fois plus vite que les cycles à 6 chaînons correspondants. L'emploi de tétrahydrofurane (THF) préalablement dégazé sous rampe à vide ne nous a pas permis d'empêcher cette réaction secondaire. L'hypothèse de l'intervention de peroxydes engendrés "in situ" a été avancée par Sakurai [23] pour expliquer ce type de réaction sur des modèles moins tendus. Dans le cas du disilane étudié, la tension de cycle, augmentée par la présence de substituants volumineux, doit favoriser cette réaction.

## II. Préparation de disilacyclopentanes fonctionnels diastéréoisomères

Nous avons considéré la méthode classique [24] de préparation de menthoxy-silanes diastéréoisomères.



OMen = *o*-menthyl

L'hydrosilylation, en présence de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , conduit au carbodisilane avec un bon rendement.

Le disilacyclopentane est préparé selon les 2 voies (1) cyclisation réductrice puis menthanolyse (Rdt. 72%) et (2) menthanolyse puis cyclisation réductrice (Rdt. 45%).

Malheureusement le méthyl-1 diphényl-2,2 menthoxy-1 disilacyclopentane ne se dédouble pas par cristallisation fractionnée à  $-78^\circ\text{C}$ , en solution dans l'hexane.

## Partie expérimentale

### Préparation du (phényl- $\alpha$ -naphtylsilyl)allyllithium (III) et ses réactions (Schéma 2)

5.48 g (0.02 mol) de phényl- $\alpha$ -naphtylallylsilane sont agités pendant 2 heures dans 100 ml d'éther anhydre avec 4 ml de TMED et 30 ml d'une solution 0.66 M de *t*-butyllithium ajoutée goutte à goutte. La solution marron ainsi obtenue est traitée par les différents réactifs.

**Action des cétones.** 10 mmoles de lithien sont agitées avec la quantité stoechiométrique de cétone. Après une heure de réaction le mélange est hydrolysé et concentré. Les produits V sont isolés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant PhH/ $\text{CHCl}_3$  50/50). IR:  $\nu(\text{O}-\text{H})$   $3600\text{ cm}^{-1}$ ; RMN: Va: 2 hydrogènes oléfiniques à  $\delta$  6.2 ppm, doublet (Si-H) à  $\delta$  5.4 ppm, doublet (méthylène) à  $\delta$  2.25 ppm, singulet (O-H) à  $\delta$  1.8 ppm, singulet (méthyle) à 1.2 ppm; Vb: 2 hydrogènes oléfiniques à  $\delta$  6.25 ppm, massif (Si-H) à  $\delta$  5.4 ppm, doublet (méthylène) à  $\delta$  2.6 ppm, singulet (méthyle) à  $\delta$  1.5 ppm; Vc: 2 hydrogènes oléfiniques à  $\delta$  6.2 ppm, massif (Si-H) à  $\delta$  5.4 ppm, doublet (méthylène) à  $\delta$  3.15 ppm, singulet (O-H) à  $\delta$  2.2 ppm.

**Action de l'eau lourde.** 10 mmol de lithien  $\alpha$ -silicié sont hydrolysées par 20 ml d'eau lourde. Après extraction et séchage de la phase organique sur sulfate de sodium sec, le silane est purifié par chromatographie sur couche mince préparative (éluant PhH/pentane 20/80). Rdt. 87%. Le phényl- $\alpha$ -naphtylpropénysilane est identifié par spectroscopie. IR:  $\nu(\text{Si}-\text{H})$   $2125\text{ cm}^{-1}$ ; RMN: multiplet (2H) à  $\delta$  6.1 ppm, doublet (1H) à  $\delta$  5.4 ppm, doublet (2.2H) à  $\delta$  1.8 ppm. L'allylsilane de départ n'est pas observé dans le produit.

**Action des chlorosilanes.** Un excès de chlorosilane dans 20 ml d'éther est

ajouté à 3 mmol de lithien (0.03 M). La réaction est rapide. Après hydrolyse les produits sont séparés, soit par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant PhH/ether de pétrole 10/90), soit par distillation, puis chromatographie sur couche mince préparative.

IVa: Rdt. 80%; Eb. 210°C/18 mmHg; IR:  $\nu(\text{Si}-\text{Me})$  1250  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  2100  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: massif aromatique à  $\delta$  7.35 ppm, massif des hydrogènes oléfiniques à  $\delta$  6 ppm (2H), doublet (Ph- $\alpha$ -NpSiH) à  $\delta$  5.45 ppm, multiplet (Me<sub>2</sub>SiH) à  $\delta$  3.8 ppm. IVb: Rdt. 80%, Eb. 210°C/18 mmHg. RMN: caractéristiques identiques à IVa mais un seul hydrogène à  $\delta$  5.45 ppm (Si-H). IVc: cristallisation dans le mélange PhH/hexane 20/80. Rdt. 30%; F 107–109°C; IR:  $\nu(\text{Si}-\text{Ph})$  1420 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ . RMN: massif aromatique à  $\delta$  7.2 ppm; hydrogènes oléfiniques centrés à  $\delta$  6.2 ppm (2H), doublet (Si-H) à  $\delta$  5.4 ppm, doublet (CH<sub>2</sub>) à 2.5 ppm; spectre de masse: pic moléculaire à  $m/e$  532 (Trouvé: C, 84.0; H, 6.3; Si, 9.7. C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>Si<sub>2</sub> calc. C, 83.45; H, 6.01; Si, 10.52%). IVd: IR:  $\nu(\text{Si}-\text{Ph})$  1420 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN: massif aromatique à  $\delta$  7.4 ppm, hydrogènes oléfiniques centrés à  $\delta$  6.2 ppm; doublet (Ph- $\alpha$ -NpSiH) à  $\delta$  5.4 ppm, triplet (Ph<sub>2</sub>SiHCH<sub>2</sub>) à  $\delta$  4.8 ppm multiplet (CH<sub>2</sub>) à  $\delta$  2.2 ppm. Spectre de masse: pic moléculaire à  $m/e$  456 (Trouvé: C, 81.57; H, 6.18; Si, 11.97. C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub> calc. C, 81.57; H, 6.14; Si, 12.28%). IVe: IR:  $\nu(\text{Si}-\text{Ph})$  1420 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ , RMN: massif aromatique à  $\delta$  7.4 ppm, hydrogènes oléfiniques centrés à  $\delta$  6.2 ppm, multiplet (Si-H) à  $\delta$  5.25 ppm (2H), multiplet (CH<sub>2</sub>) à  $\delta$  2.4 ppm. Spectre de masse: pic moléculaire à  $m/e$  506.

#### Hydrogénation de IVd en VI

Par le nickel de Raney. 800 mg de silane IVd sont hydrogénés dans 10 ml de cyclohexane en présence d'un excès de nickel de Raney et sous atmosphère d'hydrogène. Les produits d'hydrogénation après filtration puis évaporation du solvant (cyclohexane) sont séparés par chromatographie sur couche mince préparative. VI: Rdt. 55%; RMN: massif aromatique à  $\delta$  7.4 ppm; 2 triplets (Ph- $\alpha$ -NpSiHCH<sub>2</sub>) à  $\delta$  5.25 ppm et (Ph<sub>2</sub>SiHCH<sub>2</sub>) à  $\delta$  4.8 ppm; massif (CH<sub>2</sub>) centré à  $\delta$  1.3 ppm (6H). Le massif des protons oléfiniques à  $\delta$  6.2 ppm a disparu. Spectre de masse: pic moléculaire à  $m/e$  458. VII: Rdt. 45%, RMN: massif aromatique à  $\delta$  7.4 ppm multiplet (Si-H) à  $\delta$  5.2 ppm, massif centré à  $\delta$  1.2 ppm (7H); spectre de masse: pic moléculaire à  $m/e$  276.

Par (Cp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Le mélange de 300 mg de IVd, 74 mg de (Cp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> et de 3 ml de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CHMgBr (1.19 M) dans l'éther est agité sous atmosphère d'azote à reflux pendant 5 h. Après hydrolyse acide, les produits sont extraits à l'éther. Les spectres IR et RMN du mélange montrent la présence des seuls réactifs de départ.

Par LiAlH<sub>4</sub>. 900 mg de IVd sont dilués dans de l'oxyde de n-butyle; 0.15 g de LiAlH<sub>4</sub> est ajouté au mélange. Après 4 jours d'agitation à reflux, le mélange est hydrolysé en milieu légèrement acide et extrait à l'éther, le spectre RMN correspond au mélange de 70% de produit de départ et de 30% du produit de réduction.

#### Hydrosilylation

##### Préparation de Ph<sub>2</sub>HSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiH- $\alpha$ -NpPh.

0.1 mol (27.4 g) de phényl- $\alpha$ -naphtylallylsilane est agitée avec 0.1 mole (18.4 g) de diphénylsilane en présence de (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl (50 mg) et 120 ml de benzène

anhydre. Le mélange "rouge vin" est agité pendant 5 h. La réaction est suivie en CCM. Le catalyseur est éliminé sur courte colonne d'alumine acide (éluant PhH/éther de pétrole 50/50). Le produit est distillé rapidement. Eb.  $\geq 210^\circ\text{C}/0.08$  mmHg; Rdt. 70%; IR:  $\nu(\text{Si-H})$   $2100\text{ cm}^{-1}$ , spectre de masse: pic moléculaire à  $m/e$  458; RMN: spectre identique à celui de VI.

#### Préparation de $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiH-}\alpha\text{-NpPh}$

Même mode opératoire que précédemment. Eb  $\geq 250^\circ\text{C}/0.08$  mmHg; Rdt. 48% RMN: triplet (Si-H) à  $\delta$  5.2 ppm (2H); multiplet ( $\text{CH}_2$ ) à  $\delta$  1.45 ppm  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSiCH}=\text{CHCH}_3$  et  $[\text{Ph-}\alpha\text{-NpSi}(\text{CH}_2)_3]_2$  sont identifiés par spectrométrie RMN du mélange réactionnel.

#### Préparation de $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}^*(\text{CH}_2)_3\text{SiHPh}_2$

*Par hydrosilylation.* A 100 mg de  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  sont ajoutés 0.03 mol de  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  et 0.03 mol de  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}^*\text{-allyl}$  ( $[\alpha]_{\text{D}} -14.7^\circ$  pentane) dans 20 ml de benzène. La solution est agitée pendant 8 h à température ambiante, puis traitée de la manière habituelle. Eb.  $245^\circ\text{C}/0.9$  mmHg;  $[\alpha]_{\text{D}} -4.7^\circ$  pentane.

*Par le carbanion.* A partir de  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}^*\text{-allyl}$  ( $[\alpha]_{\text{D}} -6.3^\circ$  pentane) le silane IVd est obtenu  $[\alpha]_{\text{D}} -3.4^\circ$  pentane. L'hydrogénation sur nickel de Raney conduit à  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiHPh}_2$  ( $[\alpha]_{\text{D}} -2.3^\circ$  pentane).

#### Cyclisation par $\text{Et}_2\text{Hg}$

Dans un réacteur en pyrex sont placés sous atmosphère d'azote 3.1 g (0.0058 mol) de  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiPh}_2\text{H}$  et 12 g (0.046 mol) de diéthylmercure dans 10 ml de benzène. Le mélange réactionnel est chauffé 15 h à  $65^\circ\text{C}$ , puis irradié pendant 12 h (lampe Hg Hanovia 125 W). On observe le dépôt de mercure (0.4 g). L'excès de diéthylmercure est éliminé sous vide. Le spectre RMN du mélange montre la présence d'un nouveau produit en plus du disilane de départ (multiplet à  $\tau$  9 ppm qui correspondrait aux méthylènes cycliques). La très grande réactivité du produit formé ne nous a pas permis de l'isoler selon les techniques habituelles.

#### Préparation de IXa

5.47 g (0.0105 mol) de  $\text{Ph-}\alpha\text{-NpHSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiH-}\alpha\text{-NpPh}$  sont dissous dans 50 ml de  $\text{CCl}_4$ ; du chlore gazeux y est introduit jusqu'à coloration verte persistante (30 min). Le produit concentré est redissous dans du cyclohexane qui est ensuite évaporé. Rdt. 100%; IR: la bande  $\nu(\text{Si-H})$  à  $2100\text{ cm}^{-1}$  a disparu.

#### Préparation de IXb

Même mode opératoire à partir de  $\text{Ph}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiH-}\alpha\text{-NpPh}$ . Rdt. 100%. IR: absence de la bande  $\nu(\text{Si-H})$   $2100\text{ cm}^{-1}$ .

#### Cyclisation réductrice de IXa

*Par le magnésium.* Le magnésium "activé" est obtenu lors de la préparation d'un magnésien d'éthyle avec du magnésium en excès.

A 0.51 g (0.021 at.g) de magnésium "activé" dans 10 ml de THF dégazé sont ajoutés 5.47 g (0.0105 mol) de IXa dans 10 ml de THF dégazé. Le mélange est porté à reflux pendant 4 h sous atmosphère d'azote. Après filtration, le THF est

éaporé sous pression réduite. Le produit est repris au pentane, les sels sont filtrés et le solvant évaporé. IR:  $\nu(\text{Si—O—Si})$  970  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN: multiplet ( $\text{CH}_2$ ) à  $\delta$  1.3 ppm (6H). Spectre de masse pic moléculaire à  $m/e$  522 correspondant à Xa. Le disilane n'a pu être séparé du siloxane.

*Par le lithium.* A 0.35 g (0.05 at. g) de Li dans 10 ml de THF dégazé sont ajoutés 5 g (0.01 mol) de IXa. Après 1 h de chauffage à 35°C, la solution est filtrée, le THF est évaporé et la solution reprise au pentane et filtrée puis le solvant est évaporé. Rdt. 80% 4.53 g (0.0081 mol); IR: mêmes caractéristiques que précédemment.

#### *Cyclisation réductrice de IXb*

Le mode opératoire est le même que pour IXa. Les résultats obtenus avec magnésium et lithium sont similaires. Le produit ne cristallise pas. Les caractéristiques IR sont les mêmes:  $\nu(\text{Si—O—Si})$  980  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Préparation de $\text{Ph}_2\text{ClSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2\text{Me}$*

Au mélange de 40 g (0.155 mol) de  $\text{Ph}_2\text{ClSi}$ -allyl et de 22.8 g (0.2 mol) de  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  dans 60 ml de benzène dégazé est ajouté à la seringue 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  dissous dans du THF. La réaction est suivie en CPV. Le solvant est évaporé. Le produit est bidistillé. On isole 34.2 g (0.1125 mol) d'un produit chromatographiquement pur. Rdt. 73%; Eb 180°C/0.4 mmHg; RMN: singulet ( $\text{CH}_3$ ) à  $\delta$  0.6 ppm, multiplet ( $\text{CH}_2$ ) centré à  $\delta$  1.5 ppm (6H).

#### *Préparation de $\text{Ph}_2\text{ClSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})\text{Cl}$*

A 10 g (0.0278 mol) de  $\text{Ph}_2\text{ClSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2\text{Me}$  dans 100 ml de pentane sont ajoutés goutte à goutte, en faisant buller de l'azote, 5.6 g (0.0278 mol) de (—)-menthol dans 100 ml de pentane. Le mélange est agité pendant 6 h. Le solvant est évaporé et le produit repris au cyclohexane. Rdt. 56%; Eb. 195°C/1 mmHg; RMN: singulet ( $\text{CH}_3$ ) à  $\delta$  0.32 ppm.

#### *Cyclisation réductrice du $\text{Ph}_2\text{ClSi}(\text{CH}_2)_3\text{Si Me}(\text{OMe})\text{Cl}$ .*

A 0.5 g (0.02 at.g) de magnésium "activé" dans 10 ml de THF sont ajoutés 5 g (0.0106 mol) de  $\text{Ph}_2\text{ClSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})\text{Cl}$  dans 10 ml de THF. Le mélange est porté à reflux pendant 4 h. La solution est filtrée, le THF évaporé, le produit redissous dans du pentane, puis filtré. Après évaporation du solvant:  $[\alpha]_D -20^\circ$  (pentane). Le produit ne cristallise pas dans le pentane à  $-78^\circ\text{C}$ .

#### *Cyclisation réductrice de $\text{Ph}_2\text{ClSi}(\text{CH}_2)_3\text{SiMeCl}_2$*

Même mode opératoire que précédemment. RMN: singulet ( $\text{CH}_3$ ) à  $\delta$  0.62 ppm; massif entre 1 et 2 ppm ( $\text{CH}_2$ ).

#### *Menthanalyse du chloro-1 méthyl-1 diphenyl-2,2 disila-1,2 cyclopentane*

A 0.0066 mol de chloro-1 méthyl-1 diphenyl-2,2 disila-1,2 cyclopentane dans 20 ml de pentane, on ajoute 0.0066 mol de (—)-menthol. La solution est agitée pendant 4 h, le solvant évaporé sous pression réduite, et le produit redissous dans le cyclohexane qui est ensuite évaporé. Le produit ne cristallise pas dans le pentane à  $-78^\circ\text{C}$ . Les spectres IR et RMN des produits obtenus selon les deux méthodes sont en accord avec la structure proposée.

## Bibliographie

- 1 M. Kumada et K. Tamao, *Advan. Organometal. Chem.*, 6 (1963) 1.
- 2 H. Gilman et G.L. Schwebke, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 89.
- 3 M. Kumada, K. Tamao, T. Takubo et M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 43.
- 4 K. Tamao, M. Kumada et T. Takahashi, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 367.
- 5 R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C5.
- 6 R.J.P. Corriu, J. Masse et D. Samate, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 71.
- 7 G.A. Gornowicz et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4478.
- 8 R.F. Cunico, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 219.
- 9 E. Hengge et H.D. Pletka, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 1365.
- 10 E. Colomer et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 367.
- 11 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1972) 1497.
- 12 C. Eaborn et R.W. Bott, *Organometallic Compounds of the Group IV elements*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1968, p. 402.
- 13 E.Y. Lukevits et M.G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of Group IV elements*, Consultants Bureau, New York, 1966.
- 14 J.V. Swisher et H.H. Chen, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 83.
- 15 R. Calas et J. Dunogues, *J. Organometal. Chem.*, Libr. 2 (1976) 277 et réf. citées.
- 16 A.J. Chalk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 207.
- 17 R. Corriu et G. Lanneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1973) 3102.
- 18 P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 227 et réf. citées.
- 19 H. Gilman et T.C. Wu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3762.
- 20 P. Gerval, E. Frainnet, G. Lain et F. Moulines, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1548.
- 21 J. Nagy, E. Gergö, K.A. Andrianov, L.M. Volkova et N.V. Delazari, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1973) 19.
- 22 K. Tamao, M. Kumada et M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 17.
- 23 Y. Nakadaira et H. Sakurai, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 61.
- 24 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Farker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.