

*Journal of Organometallic Chemistry*, 114 (1976) 21–33  
© Elsevier Sequoia S. A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## OXASILACYCLOALCANES: SYNTHÈSE ET REACTIVITÉ VIS À VIS D'AGENTS NUCLEOPHILES ET DE DERIVÉS CARBONYLES

R.J.P. CORRIU, A. KPOTON

*Laboratoire des organométalliques U.S.T.L., 34-Montpellier (France)*

J. BARRAU et J. SATGE

*Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier Toulouse, Fédération des laboratoires d'organométalliques du Sud de la France (F.L.O.S.) (France)*

(Reçu le 19 janvier 1976)

### Summary

The racemic oxasilacycloalcanes 2- $\alpha$ -naphthyl-2-phenyl-2-sila-1-oxacyclopentane and -cyclohexane were synthesized either by intramolecular addition of the Si-H groups into the unsaturated carbon-carbon bond of alkenoxyhydrosilanes or by a direct reaction between the  $\alpha$ -naphthylphenylmenthoxyhydrosilane and the corresponding ethylenic alcohols in the presence of  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ . Cleavage of the Si-O bond of these heterocycles and their 2,2-dimethyl analogs by some polar reagents leads to the formation of  $\gamma$  or  $\delta$  functional silanes.

Insertion reactions of carbonyl derivatives into the Si-O bond of all these heterocycles have been studied; these reactions proceed by ring expansion leading to the formation of cyclic acetals.

### Résumé

Les oxasilacycloalcanes racémiques  $\alpha$ -naphtyl-2 phényl-2 sila-2 oxa-1 cyclopentane et cyclohexane ont été synthétisés soit par addition intramoléculaire du groupement Si-H sur l'insaturation carbone-carbone d'alcénoxyhydrosilanes soit par réaction entre l' $\alpha$ -naphtylphénylmenthoxyhydrosilane et les alcools éthyléniques correspondants en présence de  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ .

Des réactions de clivage par divers réactifs polaires de ces hétérocycles et de leurs homologues diméthylés sur le silicium permettent d'obtenir divers silanes  $\gamma$  ou  $\delta$  fonctionnels.

Des réactions d'insertion de dérivés carbonylés dans la liaison Si-O des hétérocycles ont été observées; elles conduisent par réaction d'expansion de cycle à des acétals cycliques siliciés à 7 ou 8 chaînons.

## Introduction

Nos études sur le mécanisme des réactions de substitution nucléophile sur l'atome de silicium ont montré que la stéréochimie de ces réactions était surtout déterminée par des facteurs de type électronique, à savoir la dureté ou la mollesse des réactifs attaquants et l'aptitude du groupement partant à être substitué [1]. Nous avons pu montrer également l'intervention d'un intermédiaire pentacoordonné dans le cas des réactions de couplage entre organométalliques et organosilanes [2].

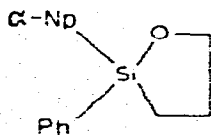
Afin de montrer que la réactivité n'était pas régie uniquement par des facteurs relatifs à la stabilité des intermédiaires, nous nous sommes intéressés à la stéréochimie de l'ouverture des oxasilacycloalcanes. Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire [3].

Dans un travail préparatoire, nous nous sommes intéressés aux silanes racémiques  $\alpha$ -naphthyl-2 phényl-2 sila-2 oxa-1 cyclopentane (Ib) et cyclohexane (IIb). Nous avons synthétisé ces composés par différentes méthodes à partir d'hydrosilanes avec des rendements satisfaisants. Nous avons déterminé les conditions et identifié les produits d'ouverture de la liaison Si—O de ces hétérocycles dans des réactions avec divers réactifs nucléophiles. Des réactions d'insertion de dérivés carbonylés sur la liaison Si—O de ces hétérocycles racémiques ont été aussi réalisées en vue d'une étude stéréochimique ultérieure sur les mêmes hétérocycles optiquement actifs. Les mêmes réactions de clivage et d'insertion ont été également effectuées à partir de diméthyl-2,2 sila-2 oxa-1 cyclopentanes diversement substitués sur la chaîne carbonée, dérivés déjà décrits par divers auteurs [4–8] et par deux d'entre nous [9] dans le cadre d'une étude générale d'oxamétallacycloalcanes d'éléments du groupe IV (Si, Ge, Sn) [10–13]. C'est l'ensemble de ces résultats qui fait l'objet du présent mémoire.

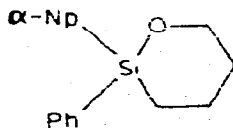
## Résultats et discussion

### A. Méthodes de synthèse

La plupart des silanes optiquement actifs actuellement connus comportent les groupements naphthyle et phényle sur l'atome de silicium. Cela nous a conduits à étudier les  $\alpha$ -naphthylphényloxasilacycloalcanes Ib et IIb.



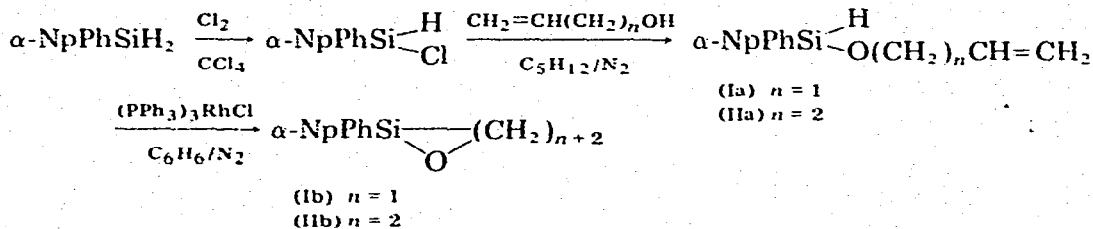
(Ib)



(IIb)

Les composés Ib et IIb ont été obtenus par hydrosilylation de l'allyloxyhydrosilane (Ia) et du butène-3 oxyhydrosilane (IIa) respectivement sous l'action du catalyseur  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  en milieu homogène. La séquence des réactions utilisées est résumée dans le Schéma 1.

SCHEMA 1

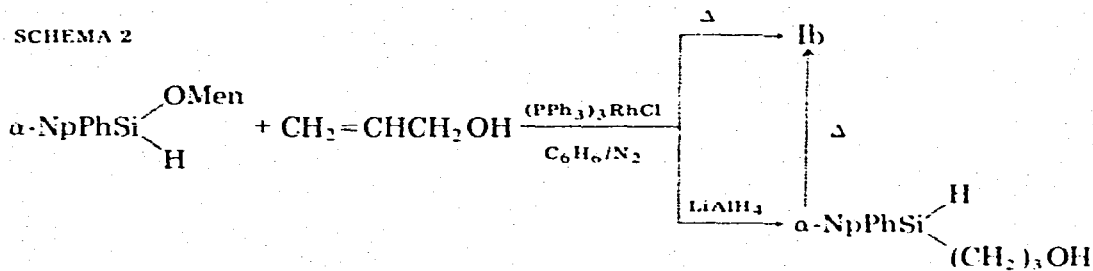


La chloration du naphtylphényldihydrosilane a donné le chlorohydrosilane avec un bon rendement [14]. L'alcoolyse de ce dernier composé par l'alcool allylique et le butène-3 ol-1 a donné respectivement Ia et IIa. Après la cyclisation de ces alcénoxyhydrosilanes sur le catalyseur au rhodium, nous avons isolé les composés cycliques Ib et IIb avec un rendement de 60-65%.

Par ailleurs, ces oxasilacycloalcanes ont été obtenus par action directe des alcools insaturés sur l' $\alpha$ -naphtylphényldihydrosilane en présence de  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  [15].

Nous avons également obtenu le composé cyclique Ib à partir d'un alcoxyhydrosilane par une suite de réactions résumées dans le Schéma 2.

SCHEMA 2



(Omen = Menthoxy)

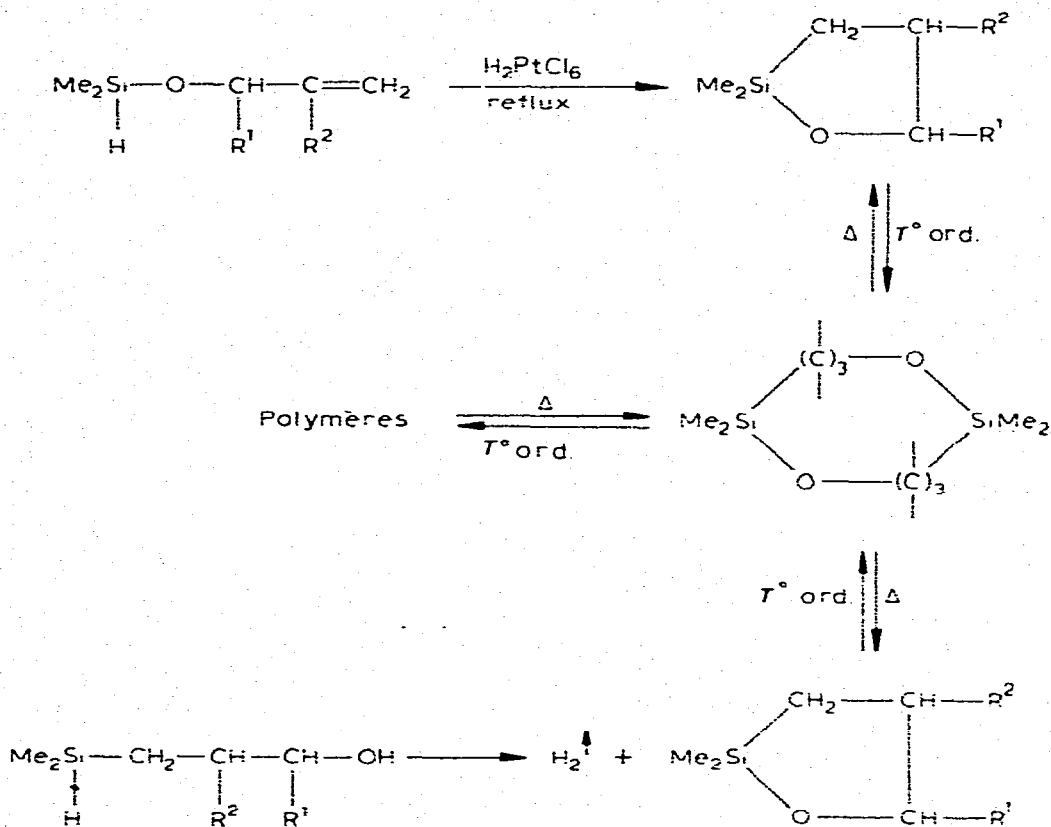
Le composé obtenu par action de l'alcool allylique sur l' $\alpha$ -naphtylphénylmenthoxyhydrosilane en présence du catalyseur au rhodium conduit à l'oxasilacyclopentane (Ib) par deux voies: par distillation, ce composé a donné Ib avec élimination de menthol, et par réduction préalable avec  $\text{LiAlH}_4$ , nous avons obtenu un mélange d'hydrosilyl-3 propanol-1,  $\alpha\text{-NpPhSi}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  et de menthol identifié par RMN. Après séparation l'hydrosilyl-3 propanol-1 a subi une dés-hydrocondensation thermique pour donner Ib.

La première méthode que nous avons largement utilisée donne un rendement supérieur à celui de la méthode décrite récemment par Smith et Gooden [16] qui fait intervenir le dichlorosilane. Ce dérivé est difficile à préparer dans la série  $\alpha$ -naphtylphénylsilane [17].

Les masses molaires des composés cycliques Ib et IIb ont été déterminées par spectrométrie de masse: elles confirment leur structure monomère. Ce dernier point est important car les cycles à cinq chaînons portant des substituants peu volumineux ont tendance à se polymériser [5,9,18,19].

Rappelons que les réactions d'addition intramoléculaire du groupement Si-H sur l'insaturation carbone-carbone d'alcénoxyhydrosilanes, et de dés-hydro-

condensation intramoléculaire d'alcools à liaison Si-H constituent également deux excellentes voies d'accès aux diméthyl-2,2 sila-2 oxa-1 cyclopentanes [9].

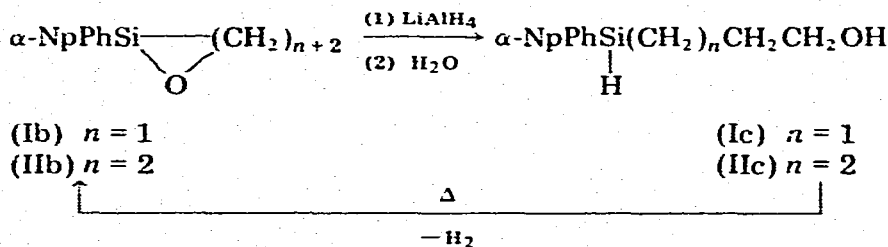


### B. Réactions d'ouverture

Les composés cycliques Ib et IIb ainsi que les diméthyl-2,2 sila-2 oxa-1 cyclopentanes ont été soumis à l'action de divers réactifs.

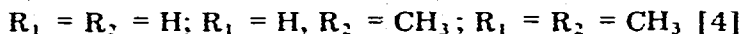
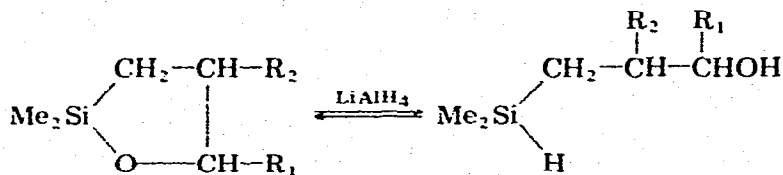
(a) L'aluminohydruure de lithium en solution dans l'éther à réagi rapidement avec les deux composés cycliques. Après hydrolyse et évaporation du solvant sous vide, nous avons récupéré des hydrosilylalcools (cf. Schéma 3).

SCHEMA 3



L' $\alpha$ -naphthylphénylhydrosilyl-3 propanol-1 (Ic) et l' $\alpha$ -naphthylphénylhydrosilyl-4

butanol-1 (Ic) sont suffisamment stables à la température ordinaire, contrairement à ce qui a été observé [4] pour le produit de réduction du tétraméthyl-2,2,4,5-oxa-1-sila-2-cyclopentane qui donne la déshydrocondensation spontanée à la température ordinaire. La distillation des composés Ic et Iic nous a donné les oxasilacycloalcanes Ib et Iib respectivement. Comme pour le dérivé tétraméthylé l'action de  $\text{LiAlH}_4$  sur les diméthyl et triméthyl oxasilacyclopentanes conduit aux  $\gamma$ -hydroxyhydrosilanes qui directement avec départ d'hydrogène redonnent les hétérocycles de départ. Ces  $\gamma$ -hydroxyhydrosilanes peuvent cependant être obtenus pratiquement purs par élimination du solvant sous vide et à basse température et distillation sous basse pression.



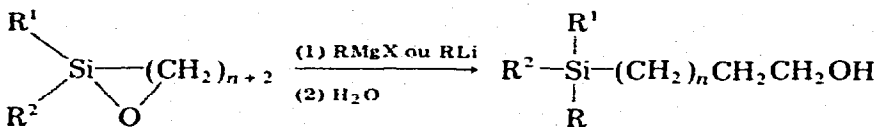
La stabilité relative de Ic et Iic paraît donc due à l'encombrement des groupes  $\alpha$ -naphtyle et phényle.

(b). L'action des organolithiens saturés, des organomagnésiens saturés, vinyliques et de type allylique sur Ib et Iib ainsi que sur les oxasilacyclopentanes méthylés sur le silicium a donné des silylalcools stables. Ces réactions sont résumées dans le Schéma 4.

#### SCHEMA 4

REACTION A:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R} = \text{Me}; n = 1$ .

REACTION B:  $\text{R}^1 = \alpha\text{-Np}, \text{R}^2 = \text{Ph}; n = 1, 2$ . (Composés Id—Ii, IId—IIi)



(Id—Ii)

(IId—IIi)

(Id)  $\text{R} = \text{Me}, n = 1$ ; (IId),  $\text{R} = \text{Me}, n = 2$

(Ie)  $\text{R} = \text{Et}, n = 1$ ; (IId)  $\text{R} = \text{Et}, n = 2$

(If)  $\text{R} = n\text{-Bu}, n = 1$ ; (IIf)  $\text{R} = n\text{-Bu}, n = 2$

(Ig)  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}, n = 1$ ; (IIg)  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}, n = 2$

(Ih)  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, n = 1$ ; (IIh)  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, n = 2$

(Ii)  $\text{R} = \text{PhCH}_2, n = 1$ ; (IIi)  $\text{R} = \text{PhCH}_2, n = 2$

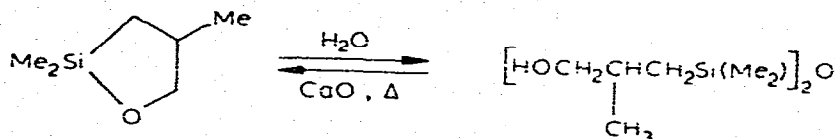
(c). Action de l'eau, du méthanol et du chlorure d'acétyle. Les deux composés cycliques Ib et Iib présentent en RMN un signal à  $\delta$  4 ppm caractéristique de  $\text{CH}_2\text{OSi}\equiv$ . Les alcools d'ouverture correspondants présentent un triplet plus ou moins déformé à  $\delta$  3.3—3.4 ppm. Par cette méthode, nous avons analysé les actions du méthanol et de l'eau sur ces oxasilacycloalcanes.

(d). L'action de l'eau sur Ib à la température ordinaire commence assez rapidement. Trois heures après l'addition de quelques gouttes d'eau au composé

Ib en solution dans du  $\text{CCl}_4$ , nous avons noté en RMN l'apparition du signal caractéristique de l'ouverture du cycle; toutefois à ce stade, il restait encore du composé cyclique\*.

Dans les mêmes conditions, le composé cyclique à six chaînons Iib n'a pas réagi. Quinze heures après l'addition de quelques gouttes d'eau, agitation et repos, aucune réaction n'a été décelée. Nous avons alors ajouté quelques gouttes de HCl concentré, mais n'avons décelé aucune réaction au bout de quinze minutes.

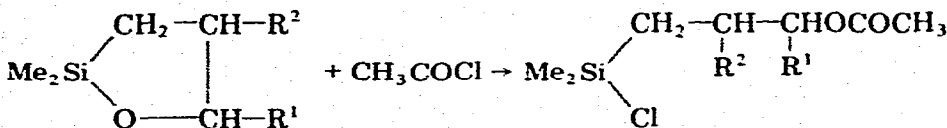
Pour les cycles diméthylés sur le silicium on note une très grande sensibilité à l'hydrolyse avec formation de bis(hydroxypropyl)disiloxanes. Cette hydrolyse est totale même pour les dérivés polymères, sous l'action d'une solution alcaline diluée. Par exemple:



A la distillation le siloxane diol donne un mélange azeotrope de cycle et d'eau qui se recombinent aussitôt en donnant le diol initial; une distillation sur CaO, selon Speier et al. [20] permet d'éliminer  $\text{H}_2\text{O}$ ; cependant le cycle n'est pas obtenu rigoureusement pur, il est difficile d'éliminer toute trace d'eau et une légère bande  $\nu(\text{OH})$  en IR confirme la présence de diol.

(e) Le méthanol réagit avec l'oxasilacyclopentane (Ib) à  $30^\circ\text{C}$  avec formation de l'alcoxysilane attendu. Dans des conditions plus vigoureuses, il est pratiquement sans action sur l'oxasilacyclohexane (Iib); au bout de 48 heures à  $70^\circ\text{C}$ , nous n'avons observé que des traces d'ouverture.

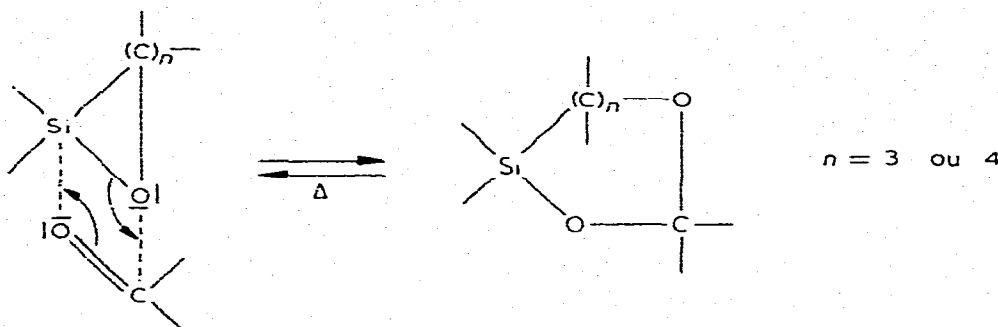
(f) La liaison Si—O est aussi facilement clivée par un certain nombre de composés halogénés. Le chlorure d'acétyle par exemple réagit exothermiquement sur les oxasilacyclopentanes méthylés pour conduire aisément aux chloroacétates correspondants:



### C. Réactions d'expansion de cycle

Les réactions d'insertion de dérivés carbonylés sur les liaisons M—O d'hétérocycles métallés permettent aisément d'accéder à de nombreux acétals métallés à 6, 7 et 8 chaînons [13]. Appliquées aux diméthyl-2,2 oxasilacyclopentanes d'une part et aux  $\alpha$ -naphtyl-2 phényl-2 oxasilacyclopentane et -cyclohexane d'autre part, ces réactions d'expansion de cycle font ressortir, elles aussi, les comportements assez différents de ces hétérocycles (cf. Tableau 1).

\* Cette différence de réactivité s'explique certainement par la tension de cycle plus importante du dérivé Ib qui favorise la formation de l'intermédiaire pentacoordonné.



Ces réactions d'insertion procèdent vraisemblablement par passage par un état de transition à 4 centres et transfert électronique concerté initié par l'attaque nucléophile de l'oxygène du carbonyle sur le silicium [13]. Cependant l'encombrement au niveau de ce métal dans les dérivés Ib et IIb (groupements phényle et  $\alpha$ -naphtyle) semble gêner considérablement l'approche du carbonyle et peut expliquer les faibles rendements en acétals cycliques observés à partir de ces dérivés.

Il faut noter aussi que dans ces deux derniers cas l'addition de catalyseurs acides de Lewis tels que  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  est sans effet.

La plupart des cycles dioxycénés à 7 ou 8 chaînons ainsi obtenus sont instables thermiquement; ils redonnent à la distillation les produits de départ. Seul le dérivé d'insertion de l'hexafluoroacétone sur l'oxasilacyclopentane diméthyle a pu être isolé par distillation fractionnée. Cependant la formation du dérivé de diaddition sur la liaison Si—O du dérivé de monoaddition n'a pas été observée même en présence d'un excès d'hexafluoroacétone.

L'ensemble des résultats obtenus dans les réactions d'insertion de dérivés carbonylés est rassemblé dans le Tableau 1.

## Partie expérimentale

### Techniques générales

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian T-60 dans le  $\text{CCl}_4$ , avec le TMS comme étalon interne. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport au TMS. A côté des  $\delta$ , nous indiquons le nombre de protons ( $n\text{H}$ ) correspondant au signal et la nature de ce dernier (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet).

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin—Elmer 257.

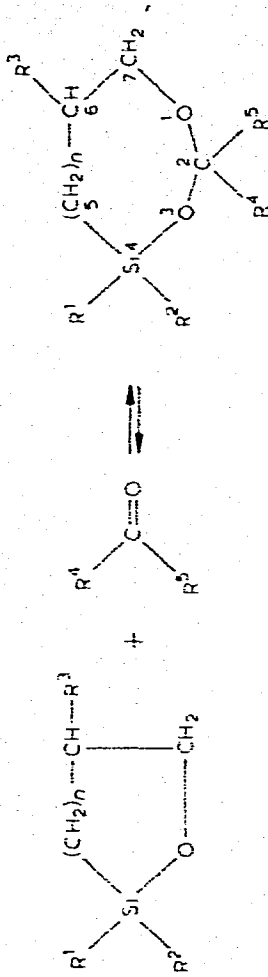
Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse JMS D100 Jéol.

Les réactions ont été effectuées dans des ballons à trois tubulures munis d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant sous atmosphère d'azote sec et dés-oxygéné par passage dans une solution magnésienne.

Le catalyseur  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  a été préparé selon réf. 21. Hormis le magnésien du bromure de vinyle qui a été préparé dans le THF, les réactifs organométalliques utilisés ont été préparés dans  $\text{Et}_2\text{O}$  suivant la méthode classique, et dosés selon Jolibois [22].

TABLEAU I

## DERIVES OBTENUS PAR REACTIONS D'EXPANSION



<i>n</i>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Catalyseur	T (°C)/ durée (h)	Rdt. %	RMN δ (ppm), Solvant CCl <sub>4</sub>	δ (C(7)-H)	δ (C(6)-R <sup>1</sup> )
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	H	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	130/3	100	(a) 4.73, (b) 4.83 <sup>a</sup>	(a) 3.72, 3.54; (b) 4.23, 3.10	(a) 0.96, (b) 1.02
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	—	exoth.	100	—	3.92, 3.81	0.99
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	130/12	30	—	3.40, 3.67	1.01
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	130/12	26	5.66 <sup>b</sup>	3.05, 3.95	1.02
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	130/12	50	multiplet entre 4.50 et 4.95	massif étalé entre 2.95 et 4.0	(a) 0.95, (b) 1.02
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	80/1	70	4.77	massif centré à 3.36	0.96
1	α-Np	Ph	H	CCl <sub>3</sub>	H	—	140-150/ 20	30	(a) 5.10; (b) 5.15	<sup>d</sup>	
2	α-Np	Ph	H	CCl <sub>3</sub>	H	—	140-150/ 20	20	(a) 4.16; (b) 5.30	<sup>d</sup>	

<sup>a</sup> (a) et (b) signaux des 2 formes diastéréoisomères dans tous les cas, <sup>b</sup> Une seule forme diastéréoisomère visible en RMN, <sup>c</sup> Les rendements de 100% correspondent à l'achèvement total de la réaction ainsi que le montre la disparition complète en RMN des signaux des dérivés de départ. Seul le dioxo-1,3 silo-4 cycloheptane avec R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = CF<sub>3</sub> a pu être isolé par distillation, Eb. 73°C/50 mmHg, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3762. Pour les autres la reversibilité thermique de la réaction empêche de les isoler par distillation, <sup>d</sup> Le recouvrement des signaux des dérivés de départ et d'insertion ne permet pas une analyse précise. Pour les mêmes raisons nous ne faisons pas apparaître dans ce tableau l'action de l'hexafluoroantimoine sur les dérivés à substituants α-Np et Ph, l'insertion n'étant que partielle. L'action sur ces mêmes hétérocycles Ib et IIb des autres dérivés carbonyles portés sur ce tableau n'a donné aucun résultat.



Lorsque les réactions des organométalliques avec les oxasilacycloalcanes sont terminées, le mélange réactionnel est hydrolysé dans HCl 10%, extrait à Et<sub>2</sub>O, la couche étherée lavée à l'eau jusqu'à pH 5, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et le solvant évaporé sous vide.

### Préparation des produits

#### (a) $\alpha$ -NpPh(H)SiOCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (Ia)

A 90 g (0.33 mol) de  $\alpha$ -NpPh(H)SiCl dilués dans 400 ml de pentane anhydre, on ajoute lentement 24 g (0.41 mol) d'alcool allylique dilués dans 100 ml de pentane. Après 2 heures de réaction, le solvant est éliminé sous vide et le résidu distillé. On obtient 86 g (Rdt. 90%) de Ia. Eb. 175°C/0.15 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 4.3 (2H, m); 4.9–5.4 (2H, m); 5.6–6.3 (2H, m); 7–8.2 (12H, m). IR (cm<sup>-1</sup>): bandes à 3040, 2910, 2850 (moins intenses que celle à 3040 cm<sup>-1</sup>), 2120 (Si–H), 1640, 1585, 1500, 1425, 1415, 1115, 1070. Trouvé: C, 78.78; H, 6.09; Si, 10.02. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>OSi calc.: C, 78.62; H, 6.20; Si, 9.65%.

#### (b) $\alpha$ -NpPh(H)SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (IIa)

Même mode opératoire que pour Ia: 28 g (0.39 mol) de butène-3 ol-1 dilués dans 100 ml de pentane ajoutés à 83 g (0.31 mol) de  $\alpha$ -NpPh(H)SiCl dilués dans 300 ml de pentane. On obtient 80 g (Rdt. 85%) de IIa. Eb. 180°C/0.25 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 2.3 (2H, q); 3.8 (2H, t); 4.7–5.2 (2H, m); 5.4–6.2 (2H, m); 7–8.2 (12H, m). IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3040, 2920, 2860 (moins intenses que celle à 3040 cm<sup>-1</sup>), 2120 (Si–H), 1640, 1585, 1500, 1425, 1115, 1090. Trouvé: C, 76.33; H, 6.50; Si, 9.19%. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>OSi calc.: C, 78.94; H, 6.57; Si, 9.21%.

#### (c) $\alpha$ -Naphtyl-2 phényl-2 sila-2 oxa-1 cyclopentane (Ib)

On ajoute 10 g (34 mmol) d'allyloxyhydrosilane (Ia) à 32 mg (34 × 10<sup>-3</sup> mmol) de (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl dissous dans 100 ml de benzène anhydre. Après 24 heures de reflux, la distillation donne 6 g (Rdt. 60%) de Ib. Eb. 180°C/0.15 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 1.3 (2H, t); 1.7–2.3 (2H, m); 4 (2H, m); 7–8.2 (12H, m). IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3040, 2920, 2850 (aussi intenses que celle à 3040), 1580, 1495, 1425, 1115, 1025. Trouvé: C, 78.44; H, 6.13; Si, 8.87. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>OSi calc.: C, 78.62; H, 6.20; Si, 9.65%. Masse molaire trouvée 290 (calc. 290).

#### (d) $\alpha$ -Naphtyl-2 phényl-2 sila-2 oxa-1 cyclohexane (IIb)

Même mode opératoire que pour Ib: 10 g (33 mmol) de buténoxyhydrosilane (IIa) ajoutés à 30 mg (33 × 10<sup>-3</sup> mmol) de (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl dissous dans 100 ml de benzène. On obtient 6.5 g (Rdt. 65%) de IIb. Eb. 183°C/0.3 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.8–2.4 (6H, m); 4 (2H, m); 7–8.2 (12H, m). IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3040, 2920, 2860 (plus intenses que celle à 3040), 1585, 1500, 1425, 1115, 1025. Trouvé: C, 78.98; H, 6.62; Si, 9.21. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>OSi calc.: C, 78.94; H, 6.57; Si, 9.21%. Masse molaire trouvée 304 (calc. 304).

#### (e) Préparation de Ib à partir de $\alpha$ -NpPh(H)SiOMen

40 g (103 mmol) de  $\alpha$ -NpPh(H)SiOMen obtenu selon réf. 23 et 10 g (172 mmol) d'alcool allylique sont ajoutés à 95 mg (103 × 10<sup>-3</sup> mmol) de (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-RhCl dissous dans 200 ml de benzène anhydre. Après 24 heures de reflux, le solvant est éliminé et on obtient un résidu huileux. RMN: pas de signal Si–H. Par distillation il donne Ib. Par réduction préalable avec LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther, il donne Ib après hydrolyse (HCl 10%) et distillation. On récupère également du menthol dans les deux cas.

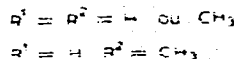
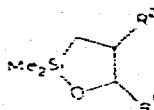
(f)  $\alpha$ -NpPh(H)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Ic)

On ajoute 3 g de Ib dilués dans 10 ml d'éther à une suspension de 3 g de LiAlH<sub>4</sub> dans 50 ml d'éther. Après 4 heures de reflux, on hydrolyse. Le solvant évaporé sous vide, on recueille Ic avec un rendement quantitatif. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.9–2 (4H, m); 2.2 (1H, s); 3.4 (2H, t); 5.2 (1H, t); 7–8.2 (12H, m). Le signal à  $\delta$  2.2 ppm (O–H) disparaît au traitement à D<sub>2</sub>O de l'échantillon en solution dans CCl<sub>4</sub>. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3620, 3540–3200 (O–H), 2120, 1585, 1500, 1425, 1115, 1025. Trouvé: C, 78.14; H, 6.85; Si, 9.48. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si calc.: C, 78.08; H, 6.85; Si, 9.59%.

(g)  $\alpha$ -NpPh(H)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Iic)

Même mode opératoire que pour Ic: 4 g de Ib dilués dans 10 ml d'éther ajoutés à 3 g de LiAlH<sub>4</sub> dans 100 ml d'éther. On obtient Iic avec un rendement quantitatif. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.8–2.2 ppm (7H, multiplet avec un signal aigu); 3.4 (2H, m); 5.2 (1H, t); 7–8.2 (12H, m). Le signal aigu (O–H) du massif à  $\delta$  0.8–2.2 ppm disparaît au traitement à D<sub>2</sub>O, et l'intensité est réduite à 6H. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3600, 3520–3100 (O–H), 2120, 1585, 1500, 1425, 1110, 1025. Trouvé: C, 78.43; H, 7.09; Si, 9.41. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si calc.: C, 78.43; H, 7.19; Si, 9.15%.

## Réduction des diméthylloxasilacyclopentanes



0.08 mol d'oxasilacyclopentane en solution dans l'éther sont ajoutées goutte à goutte à 0.6 g de LiAlH<sub>4</sub> (0.016 mol) en suspension dans l'éther sec. On maintient le mélange au reflux de l'éther pendant deux heures. Après hydrolyse et extraction la phase étherée est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après concentration sous vide ( $\approx$ 100 mmHg) la distillation conduit aux hydrures  $\gamma$ -hydroxylés correspondants déjà caractérisés dans un autre type de réaction [9].

(a)  $\alpha$ -NpPhMeSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Id)

On ajoute 60 mmol de CH<sub>3</sub>MgBr/Et<sub>2</sub>O à 5.8 g (20 mmol) de Ib dilués dans 50 ml d'éther. Au bout de 24 heures de reflux, on isole Id (5g, Rdt. 81%). Eb. 203°C/0.25 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6 (3H, s); 0.9–2 (4H, m); 2.4 (1H, s); 3.4 ppm (2H, t); 7–8.2 (12H, m). Le signal à  $\delta$  2.4 ppm (O–H) disparaît au traitement à D<sub>2</sub>O. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3620, 3540–3200 (O–H), 1585, 1500, 1425, 1255, 1110, 1055. Trouvé: C, 78.25; H, 7.16; Si, 9.16. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si calc.: C, 78.43; H, 7.19; Si, 9.15%.

(b)  $\alpha$ -NpPhMeSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (IId)

60 mmol de CH<sub>3</sub>MgBr/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 6.08 g (20 mmol) de Iib dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 24 heures de reflux d'éther, on isole 5.2 g (Rdt. 80%) de IId. Eb. 207°C/0.4 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6 (3H, s); 0.8–2.2 (7H, multiplet avec un signal aigu); 3.4 (2H, m); 7–8 (12H, m). Le signal aigu du massif à  $\delta$  0.8–2.2 ppm a disparu au traitement à D<sub>2</sub>O, ce qui a réduit l'intensité à 6H. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3620, 3520–3220 (O–H), 1585, 1500, 1425, 1250, 1110, 1050. Trouvé: C, 78.94; H, 7.60; Si, 8.71. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si calc.: C, 78.75; H, 7.50; Si, 8.75%.

(c)  $\alpha$ -NpPhEtSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Ie)

60 mmol de EtMgBr/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 5.8 g (20 mmol) de Ib dilués dans 50 ml d'éther. Après 24 heures de reflux d'éther, on isole 5 g (Rdt. 78%) de Ie.

Eb. 198°C/0.15 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–1.3 (10H, m); 3.4 (2H, t); 7–8 (12H, m). Sous l'action de D<sub>2</sub>O un signal aigu a disparu du massif à  $\delta$  0.6–1.8 ppm et l'intensité a été réduite à 9H. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3620, 3520–3200 (O–H), 1585, 1500, 1425, 1110, 1055. Trouvé: C, 78.84; H, 7.80; Si, 8.85. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>OSi calc.: C, 78.75; H, 7.50; Si, 8.75%.

(d)  $\alpha$ -NpPhEtSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Ile)

40 mmol de EtMgBr/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 6.08 g (20 mmol) de Iib dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 4 jours de reflux d'éther, on isole 5.1 g (Rdt. 77%) de Ile. Eb. 210°C/0.4 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–2.2 (12H, m); 3.4 (2H, m); 7–8 (12H, m). Au traitement à D<sub>2</sub>O un signal aigu a disparu du massif à  $\delta$  0.6–2.2 ppm, et l'intensité a été réduite à 11 H. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3600, 3520–3200 (O–H), 1580, 1450, 1420, 1100, 1040. Trouvé: C, 78.90; H, 7.93; Si, 8.35. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>OSi calc.: C, 79.04; H, 7.78; Si, 8.38%.

(e)  $\alpha$ -NpPh(n-Bu)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (If)

40 mmol de n-BuLi/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 5.8 g (20 mmol) de Ib. Au bout de 24 heures d'agitation à la température ordinaire, on isole 5.6 g (Rdt. 80%) de If. Eb. 208°C/0.2 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.5–2 (13H, m); 2.1 (1H, s); 3.3 (2H, t); 7–8 (12H, m). Le traitement à D<sub>2</sub>O a fait disparaître le signal à  $\delta$  2.1 ppm (O–H). IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3620, 3520–3200 (O–H), 1585, 1500, 1425, 1110, 1050. Trouvé: C, 79.32; H, 8.04; Si, 7.59. C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>OSi calc.: C, 79.31; H, 8.04; Si, 8.04%.

(f)  $\alpha$ -NpPh(n-Bu)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH (Iif)

40 mmol de n-BuLi/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 6.08 g (20 mmol) de Iib dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 24 heures d'agitation à la température ordinaire, on isole 5.9 g (Rdt. 81%) de Iif. Eb. 222°C/0.35 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.5–2.3 (15H, m); 2.4 (1H, s); 3.4 (2H, m); 7–8 (12H, m). Le signal à  $\delta$  2.4 ppm (O–H) a disparu au traitement à D<sub>2</sub>O. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3600, 3520–3180 (O–H), 1580, 1450, 1420, 1100, 1045. Trouvé: C, 79.27; H, 8.42; Si, 7.41. C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>OSi calc.: C, 79.55; H, 8.28; Si, 7.73%.

(g)  $\alpha$ -NpPh(CH<sub>2</sub>=CH)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Ig)

22 mmol de CH<sub>2</sub>=CHMgCl/THF sont ajoutés à 5 g (17 mmol) de Ib dilués dans 20 ml de THF anhydre. Au bout de 4 heures d'agitation à la température ordinaire, on isole 4 g (Rdt. 74%) de Ig. Eb. 200°C/0.35 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.8–2 (4H, m); 2.2 (1H, s); 3.3 (2H, t); 5.4–6.8 (3H, m); 7–8 (12H, m). Le signal à  $\delta$  2.2 ppm (O–H) a disparu au traitement à D<sub>2</sub>O. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3620, 3540–3160 (O–H), 1585, 1500, 1425, 1400, 1105, 1005. Trouvé: C, 79.15; H, 7.08; Si, 8.84. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>OSi calc.: C, 79.24; H, 6.91; Si, 8.80%.

(h)  $\alpha$ -NpPh(CH<sub>2</sub>=CH)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH (Iig)

24 mmol de CH<sub>2</sub>=CHMgCl/THF sont ajoutés à 5 g (16 mmol) de Iib dilués dans 20 ml de THF anhydre. Au bout de 4 heures d'agitation à la température ordinaire, on isole 4 g (Rdt. 75%) de Iig. Eb. 205°C/0.35 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–2.4 (7H, m); 3.4 (2H, m); 5.4–6.8 (3H, m); 7–8 (12H, m). Au traitement à D<sub>2</sub>O, un signal aigu (O–H) a disparu du massif à  $\delta$  0.6–2.4 ppm, et l'intensité a été réduite à 6H. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3600, 3520–3380 (O–H), 1580, 1420, 1100, 1045. Trouvé: C, 79.21; H, 7.37; Si, 8.14. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>OSi calc.: C, 79.51; H, 7.23; Si, 8.43%.

(i)  $\alpha$ -NpPh(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (Ih)

60 mmol de CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBr/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 5.8 g (20 mmol) de Ib

dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 24 heures de reflux d'éther, on isole 5 g (Rdt. 75%) de I<sub>h</sub>. Eb. 210°C/0,15 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–2.4 (7H, m); 3.4 (2H, t); 4.6–5.2 (2H, m); 5.3–6.3 (1H, m); 7–8.2 (12H, m). Au traitement à D<sub>2</sub>O, un signal aigu (O–H) a disparu du massif à  $\delta$  0.6–2.4 ppm, et l'intensité a diminué d'une unité. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3610, 3520–3200 (O–H), 1625, 1585, 1500, 1425, 1110, 1025. Trouvé: C, 79.32; H, 7.39; Si, 8.55. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>OSi calc.: C, 79.51; H, 7.23; Si, 8.43%.

(j)  $\alpha$ -NpPh(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (IIIh)

60 mmol de CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBr/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 6.08 g (20 mmol) de I<sub>h</sub> dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 6 jours de reflux d'éther, on isole 5 g (Rdt. 72%) de III<sub>h</sub>. Eb. 220°C/0.5 mmHg, RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–2.6 (9H, m); 3.4 (2H, m); 5.3–6.3 (1H, m); 7–8.2 (12H, m). Au traitement à D<sub>2</sub>O, un signal aigu (O–H) a disparu du massif à  $\delta$  0.6–2.6 ppm, et l'intensité a diminué d'une unité. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3600, 3520–3180 (O–H), 1620, 1490, 1420, 1100, 1045. Trouvé: C, 79.21; H, 7.62; Si, 7.90. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>OSi calc.: C, 79.76; H, 7.51; Si, 8.09%.

(k)  $\alpha$ -NpPh(PhCH<sub>2</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (IIIi)

40 mmol de PhCH<sub>2</sub>MgCl/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 5.8 g (20 mmol) de I<sub>b</sub> dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 24 heures de reflux d'éther, on isole 4.2 g (Rdt. 55%) de III<sub>i</sub>. Eb. 230°C/0.4 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–1.6 (5H, m); 2.8 (2H, s); 3.3 (2H, t); 6.4–8 (17H, m). Le traitement à D<sub>2</sub>O a fait disparaître un signal aigu (O–H) du massif à  $\delta$  0.6–1.6 ppm et l'intensité a diminué d'une unité. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3610, 3520–3200 (O–H), 1590, 1485, 1445, 1425, 1105, 1055. Trouvé: C, 81.61; H, 6.80; Si, 7.32. C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>OSi calc.: C, 81.67; H, 6.80; Si, 7.33%.

(l)  $\alpha$ -NpPh(PhCH<sub>2</sub>)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (IIIi)

60 mmol de PhCH<sub>2</sub>MgCl/Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à 6.08 g (20 mmol) de I<sub>b</sub> dilués dans 50 ml d'éther anhydre. Au bout de 10 jours de reflux d'éther, on isole 4 g (Rdt. 50%) de III<sub>i</sub>. Eb. 230°C/0.25 mmHg. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.6–2.3 (7H, m); 2.8 (2H, s); 3.4 (2H, m); 6.4–8 (17H, m). Le traitement à D<sub>2</sub>O a fait disparaître un signal aigu (O–H) du massif à  $\delta$  0.6–2.3 ppm, et l'intensité a diminué d'une unité. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3610, 3500–3400 (O–H), 1590, 1485, 1445, 1420, 1100, 1045. Trouvé: C, 81.52; H, 7.07; Si, 6.97. C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>OSi calc.: C, 81.81; H, 7.07; Si, 7.07%.

(m) Action du méthanol sur I<sub>b</sub>

On place 1 g de I<sub>b</sub> dans 50 ml de méthanol. On porte le mélange à 30°C. Au bout de 48 heures, on évapore le méthanol sous vide et on récupère un produit pulvérulent. RMN:  $\delta$  (ppm) 0.8–1.8 (m); 3 (s); 3.3 (m); 6.8–8.2 (m). Le signal à  $\delta$  3 ppm disparaît au traitement à D<sub>2</sub>O. IR: bandes (cm<sup>-1</sup>) à 3600, 3520–3120 (O–H), 1580, 1495, 1420, 1110, 1060, 1020. Trouvé: C, 75.79; H, 6.23; Si, 8.89.  $\alpha$ -NpPh(MeO)Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si calc.: C, 74.53; H, 6.83; Si, 8.69%. Les écarts entre les valeurs trouvées et calculées semblent être dûs au fait que le composé se décompose facilement.

Action du chlorure d'acétyle sur les diméthylloxasilacyclopentanes

On mélange en quantités stoechiométriques le chlorure d'acétyle et l'oxasilacyclopentane. La réaction est exothermique. La distillation permet d'isoler, avec un rendement moyen de 95%, les chloroacétates correspondants Me<sub>2</sub>Si(Cl)CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>2</sup>)CH(R<sup>1</sup>)OCOCH<sub>3</sub>, déjà décrits [9].

### Réactions d'insertion

(a) Cas de l'hexafluoroacétone: On fait buller l'hexafluoroacétone dans un petit ballon contenant le dérivé cyclique. On note une élévation de température du milieu réactionnel. Lorsque la température du mélange est redevenue normale ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) on arrête le dégagement d'hexafluoroacétone; le mélange réactionnel est alors fractionné sous vide.

(b) Cas du formol: on fait buller pendant 1 heure, un excès de formol gazeux sur l'oxasilacyclopentane maintenu à  $80^{\circ}\text{C}$  en présence de quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

(c) Autres cas: Le dérivé carbonylé et l'oxasilacycloalcane sont mélangés en quantités stoechiométriques en présence de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ou non suivant les cas. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé en tube scellé.

Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées toutes ces additions, leurs rendements ainsi que les principales caractéristiques de RMN des produits obtenus ont été consignés dans le Tableau 1.

### Bibliographie

- 1 (a) R.J.P. Corriu, J.P. Masse and G. Royo, Chem. Commun., (1971) 252; (b) R. Corriu et G. Royo, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 229; (c) R.J.P. Corriu and G.F. Lanneau, J. Organometal. Chem., 67 (1974) 243.
- 2 (a) J.P. Corriu and B.J.L. Henner, Chem. Commun., (1973) 116; (b) J.P. Corriu and B.J.L. Henner, J. Organometal. Chem., à paraître.
- 3 R. Corriu, C. Guerin and J. Masse, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 75.
- 4 G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 5.
- 5 W.H. Knoth Jr. and R.V. Lindsey Jr., J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 4106.
- 6 J.L. Speier Jr., M.P. David et B.A. Eynon, J. Org. Chem., 25 (1960) 1637.
- 7 W.H. Simmler, H. Niederprum et M. Sattler, Chem. Ber., 99 (1966) 1368.
- 8 V.F. Mironov, N.S. Fedotov et V.L. Kozlikov, Khim. Geterotsikl. Soed., 2 (1968) 25.
- 9 M. Massol, J. Barrau, J. Satge et B. Bouyssieres, J. Organometal. Chem., 80 (1974) 47.
- 10 M. Massol, J. Barrau et J. Satge, J. Heterocycl. Chem., 7 (1970) 783.
- 11 M. Massol, J. Barrau et J. Satge, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 81.
- 12 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satge, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C, 272 (1971) 2081.
- 13 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satge, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 92 (1973) 321.
- 14 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, Tetrahedron, 29 (1971) 2771.
- 15 R.J.P. Corriu and J.J.E. Moreau, travail non publié.
- 16 L. Smith and R. Gooden, J. Organometal. Chem., 81 (1974) 33.
- 17 R. Corriu et G. Lanneau, travail non publié.
- 18 G. Rossmly and G. Koerner, Makromol. Chem., 73 (1963) 114.
- 19 V.F. Mironov, V.L. Koslikov et N.S. Fedotov, Zh. Obsheh. Khim., 39 (1969) 966.
- 20 J.L. Speier, J.A. Webster et G.M. Barnes, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 974.
- 21 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1966) 1711.
- 22 P. Jolibois, C.R. Acad. Sci. Paris, 155 (1912) 213.
- 23 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 63.