

JOM 22922

Sila et germacyclopentanes C-bifonctionnels

I. 1-Sila et 1-germacyclopentane-2,3 et 3,4-diols

Georges Manuel et Rabah Boukherroub

Laboratoire des Organométalliques, URA CNRS 477, Université Paul-Sabatier, Toulouse Cedex 31062 (France)

(Reçu le 8 mars 1992; révisé le 16 mai 1992)

Abstract

C-bifunctional sila- and germacyclopentanes have some potential as biologically active drugs. Ten representative 1-sila (and 1-germa) cyclopentane-2,3 and 3,4-diols, *cis* or *trans*, were synthesized from the corresponding 1-metallacyclopent-3-enes. The influence of the metal, silicon or germanium, on each step leading to 3 sets of α -diols is underlined. The stereochemistry of the α -diols and their precursors was established by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Résumé

Les sila et germacyclopentanes C-bifonctionnels étant des précurseurs potentiels de nouveaux produits biologiquement actifs, nous avons mis au point des méthodes de synthèse de 1-sila (et 1-germa) cyclopentane-2,3 et 3,4-diols *cis* et *trans* à partir des 1-métallacyclopent-3-ènes correspondants. Nous mettons en avant le rôle du métal, silicium ou germanium, sur chacune des étapes conduisant aux 3 séries de nouveaux α -diols. La stéréochimie de ces diols et de leurs précurseurs a été établie par RMN ^1H et ^{13}C .

La synthèse de composés sila et germacycliques C-polyfonctionnels constitue l'un de nos axes de recherche privilégiés. En effet, la littérature donne de nombreux exemples de dérivés silacycliques présentant une activité biologique importante [1]. Dans ce domaine, les 1-sila et 1-germacyclopent-3-ènes I sont, a priori, des synthons tout à fait remarquables. En effet, au contraire des cycles carbonés correspondants, leur synthèse ne présente aucune difficulté [2]. Les substituants R^1 et R^2 liés à l'hétéroatome $\text{M} = \text{Si}$ ou Ge peuvent être choisis en fonction des propriétés recherchées. De plus, en mettant à profit la réactivité de la double liaison éthylénique intracyclique, il est possible d'introduire le ou les groupements fonctionnels appropriés sur les carbones en α ou en β de M. Afin d'illustrer la grande potentialité des synthons I comme précurseurs de dérivés sila et germacycliques bifonctionnels, nous décrivons dans ce mémoire les méthodes de préparation de nouveaux sila et germacyclopentanes α -diols bisecondaires et bitertiaires. Nous préciserons la con-

figuration de chacun de ces nouveaux dérivés cycliques bifonctionnels après étude de leurs propriétés spectrales (IR, RMN ^1H et ^{13}C , SM). La présence d'un atome de silicium ou de germanium en α ou en β de la fonction dans ce type d'hétérocycles peut poser des problèmes de synthèse et rendre inadéquates bon nombre de méthodes classiques d'obtention des diols en série carbonée. Tout au contraire, nous proposons des synthèses de diols cyclopentaniques métallés basées précisément sur l'existence de ces atomes métalliques qui, par leurs propriétés et leurs positions dans le cycle, jouent un rôle déterminant dans l'orientation des réactions et sur la stabilité des produits formés.

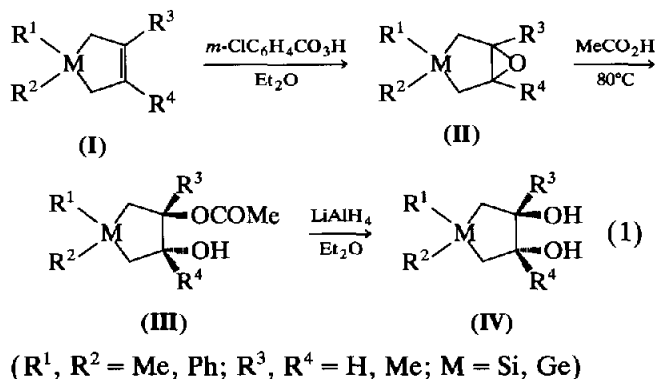
1. Synthèse des 1-sila et 1-germacyclopentane-3,4-diols *trans* IV

Les 1-sila et 1-germacyclopent-3-ènes [2] sont les précurseurs des diols métallés décrits dans ce travail. Les diols *trans* IV sont obtenus en trois étapes à partir des hétérocycles I. La première étape correspond à l'époxydation de la double liaison intracyclique de I par l'acide *m*-chloroperbenzoïque [2a,2c,3]. Les 6-oxa

Correspondence to: Prof. G. Manuel.

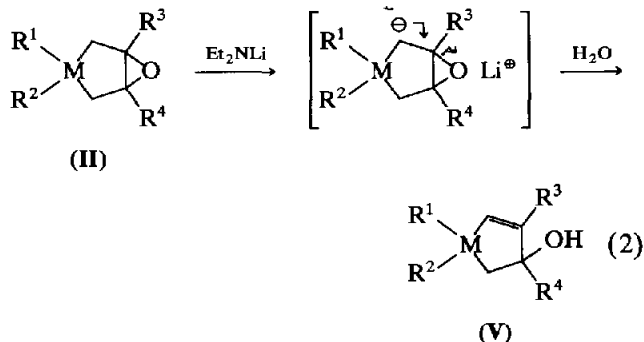
3-métallabicyclo [3.1.0] hexanes **II** ainsi obtenus ont des propriétés chimiques très diversifiées [2a,2c,3,4]. Ils subissent notamment le clivage de la liaison C–O dans l'action des acides organiques et minéraux, conduisant ainsi à des séries de dérivés bifonctionnels cycliques et linéaires [2c,3].

Nous avons ainsi, dans une deuxième étape, ouvert le pont époxyde par l'acide acétique au reflux et obtenu les esters alcools **III** qui, traités par la soude aqueuse, donnent les diols **IV** *trans* recherchés [3]. Mais la solubilité de nombreux diols dans l'eau pose souvent des problèmes d'extraction par les solvants organiques. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons réduit les dérivés **III** par LiAlH_4 , ce qui nous a permis d'isoler, après hydrolyse ménagée, les α -diols *trans* **IV** 1–4 avec des rendements satisfaisants. Les trois étapes sont regroupées dans la réaction 1 :

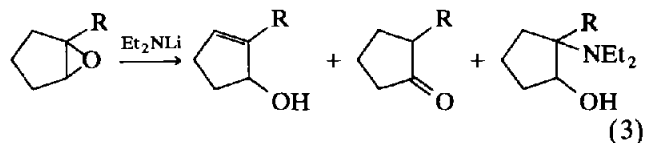


2. Synthèse des 1-sila et 1-germacyclopentan-3,4-diols *cis* **VII**

La synthèse des 1-métallacyclopentane 3,4-diols *cis* a été réalisée en trois étapes à partir des oxiranes **II**. La première étape correspond au réarrangement de **II** en 1-métallacyclopent-2-ène 4-ols **V** dans l'action d'une base forte à faible pouvoir nucléophile telle que Et_2NLi [4a,4b]. Cette base arrache sélectivement un proton sur le carbone en α de M, forme un carbanion stabilisé par hyperconjugaison $\sigma^*_{\text{C-O}}$ et conduit aux dérivés **V** dont la double liaison, en α de M, est également stabilisée :

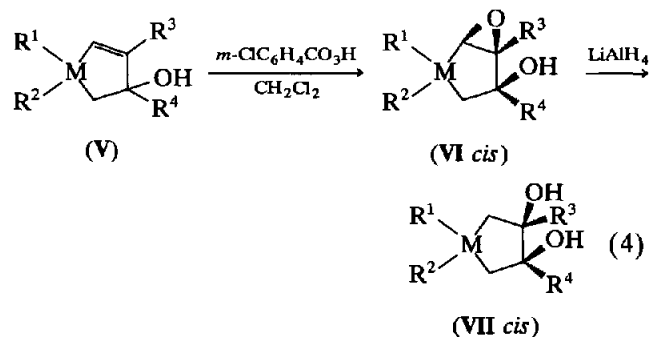


Nous avons observé que les dérivés RLi (R = Me, Bu, ^tBu) dont le pouvoir nucléophile est important, provoquent des réactions d'ouverture de cycle par attaque de R^- sur M [4a]. D'autre part, il faut souligner le rôle primordial de M dans la formation univoque de **V** car, en série isologue carbonée, le même réactif conduit à un mélange complexe de produits [5]:



R = H	8.4	2.5	36%
R = Me	65	7.4	0%

Les alcools allyliques **V** ont été transformés en 6-oxa 2-sila (et 2-germa) bicyclo [3.1.0] hexane 4-ols **VI** dans l'action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque en solution dans le chlorure de méthylène à 20°C. Le résultat de cette réaction n'était pas évident a priori. En effet, les dérivés siliciés et germaniés β -hydroxylés subissent facilement une réaction de β -décomposition en milieu acide [2c,6,7,8]. D'autre part, la double liaison éthylénique en α de M se trouve désactivée et peut, de ce fait, moins bien réagir avec le peracide.

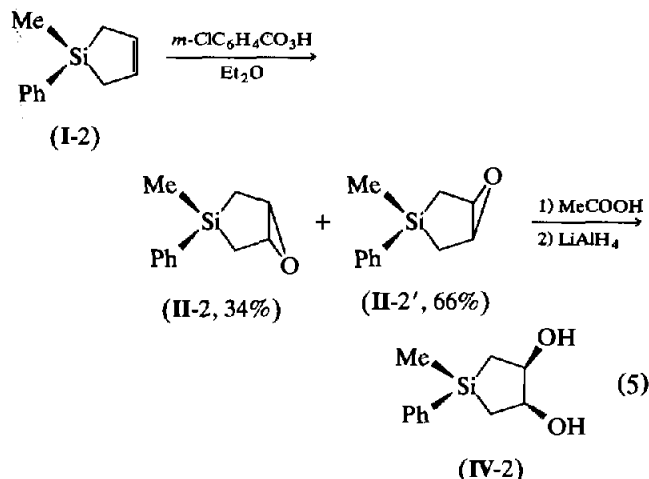


L'étude spectrale des dérivés **VI** révèle une stéréospécificité de la réaction d'époxydation de **V**, due, sans doute, à l'établissement d'une liaison hydrogène entre le groupe OH et le peracide utilisé. Des résultats comparables ont été observés en série isologue carbonée [9]. Dans ces conditions, l'époxydation de **V** a lieu en *syn* et conduit aux époxyde-alcools **VI** *cis*. La réduction de **VI** par LiAlH_4 conduit, après hydrolyse ménagée, aux diols **VII** *cis*.

Synthèses du 1-méthyl-1-phényl-1-silacyclopentan-3,4-diol *trans* **IV-2** et du 3,4-diol *cis* **VII-2,2'**

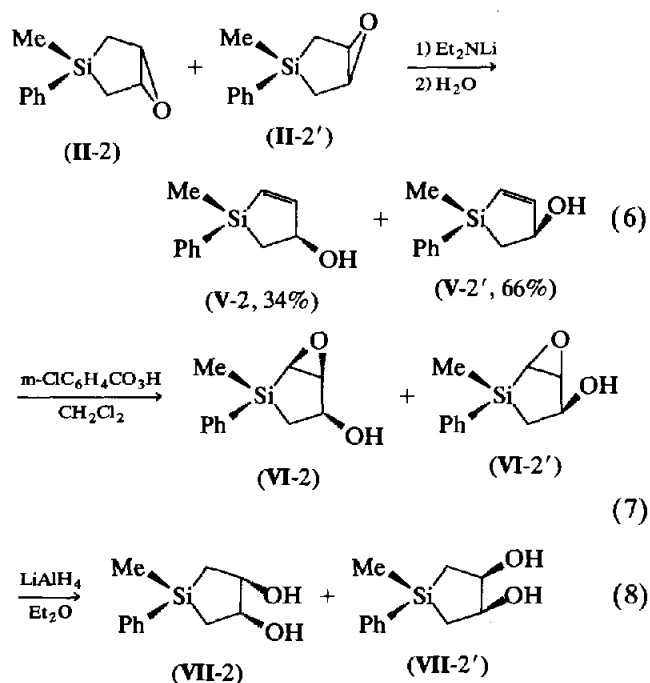
La présence de deux groupes différents tels que méthyle et phényle sur l'atome de silicium induit une stéréosélectivité lors de la réaction d'époxydation, le peracide attaquant préférentiellement la face du cycle la moins encombrée. A partir du 1-méthyl-1-

phénylsilacyclopent-3-ène I-2, on caractérise et dose, en RMN ^1H et ^{13}C , les deux 6-oxa-3-silabicyclo[3.1.0]hexanes *syn* II-2 et *anti* II-2' :



L'action de l'acide acétique puis de l'alanate de lithium conduit, après hydrolyse, au seul α -diol *trans* IV-2.

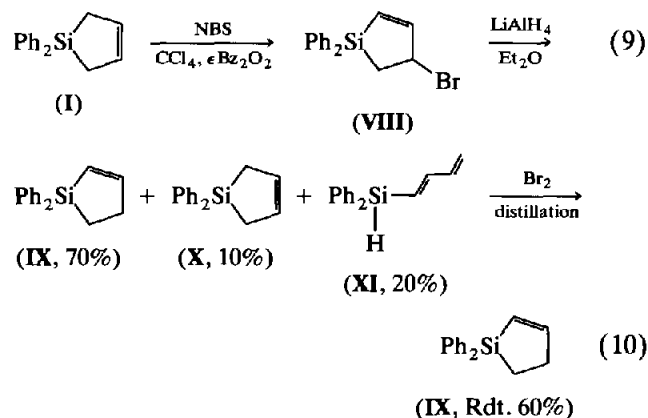
Par contre, quand on traite le mélange d'isomères II-2 et II-2' par Et_2NLi , on obtient les deux alcools allyliques *syn* et *anti* correspondants: V-2 et V-2'. La réaction d'époxydation de la double liaison intracyclique ayant lieu en *cis* de la fonction OH, on caractérise les oxasilacyclopentanes VI-2 et VI-2'. La réduction de ces composés par LiAlH_4 conduit à un mélange de deux diols *cis* VII-2 et VII-2' :



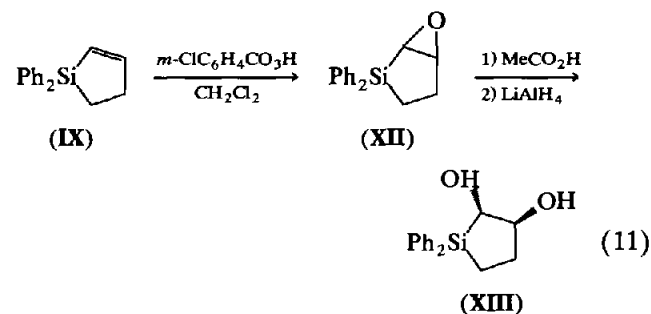
Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C permettent de caractériser et de doser, à chaque étape, les couples d'isomères formés.

3. Synthèse du 1,1-diphényl-1-silacyclopentan-2,3-diols *trans* XIII

Ce diol a été obtenu, en quatre étapes, à partir du 1,1-diphényl-1-silacyclopent-3-ène I. Cet hétérocycle I, traité par la *N*-bromosuccinimide, conduit de façon univoque au 1,1-diphényl 1-sila 4-bromocyclopent-2-ène VIII [8,10]. La réduction de VIII par LiAlH_4 conduit à un mélange d'alcènes siliciés IX, X et XI, dosé en RMN ^1H . L'introduction de la quantité calculée de brome, en solution dans le bromure d'éthyle à -78°C , permet de consommer sélectivement les dérivés X et XI et, par suite, de distiller le seul cycle α -éthylénique IX avec un rendement amélioré [10]:



L'époxydation de IX conduit au 6-oxa-2-silabicyclo[3.1.0] hexane XII [11], qui, après acétylation et réduction, donne l' α -diol *trans* XIII:



4. Partie expérimentale

4.1. Généralités

Appareils utilisés: Bruker AC 80 pour la RMN ^1H : solvant CDCl_3 , déplacement chimique δ en ppm, fréquence utilisée: 80.1 MHz, possibilité de découplage homonucléaire; Bruker AC 200 pour la RMN ^{13}C , solvant CDCl_3 , δ en ppm, *J* modulé; Perkin-Elmer 1600 FT pour l'Infra Rouge, lames ou cuves en KBr; Hewlett Packard MS 5989 couplé à un chromatographe GC 5890 pour la spectrométrie de masse, IE 70 eV;

Reichert-Thermovar pour la détermination des points de fusion. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de Microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Points de fusion F en °C, points d'ébullition $Eb.$ en °C/mmHg.

4.2. Synthèse des 6-oxa 3-sila et 3-germacyclo[3.1.0] hexanes II

La méthode générale consiste à introduire, goutte à goutte, la solution étherée de 1-sila (ou 1-germa)cyclopent-3-ène I à une suspension d'acide *m*-chloroperbenzoïque (à 85%) dans Et_2O , maintenue sous agitation magnétique à 0°C. Prendre 10% d'acide en excès. On laisse la température du mélange revenir à 20°C et poursuit l'agitation 10 h. On traite à la soude à 10% et lave à l'eau pour éliminer l'excès de soude et les sels de sodium formés. La solution étherée, séchée sur Na_2SO_4 , est évaporée. Le produit résiduel est soit distillé sous vide partiel soit recristallisé dans le pentane. Les caractéristiques physico-chimiques et spec-

trales des époxydes II-1,3,4,5,6 ont déjà été décrites [2c,3].

4.3. 6-Oxa 3-méthyl 3-phényl 3-silabicyclo[3.1.0] hexanes II-2 et 2'

A partir de 8.70 g (50 mmol) de 1-méthyl 1-phényl 1-silacyclopent-3-ène I-2 [2d] et de 12.20 g (60 mmol) de *m*-ClC₆H₄CO₃H à 85%, on distille 8.54 g (45 mmol) d'époxydes II-2 et 2'. Rdt. 90%, $Eb.$ 78°/0.1 mm Hg (Trouvé: C, 69.22; H, 7.38. C₁₁H₁₄O₂Si calc.: C, 69.42; H, 7.41%). IR: 3069, 3048, 2997, 2935, 2900 (CH), 1956, 1883, 1823 (CH arom.), 1427, 1380 (CC), 1251 (MeSi), 1180, 1113, 962, 930, 823 cm^{-1} . RMN ¹H: δ 0.47 et 0.48 (2s, 3H, MeSi *syn* et *anti*, intégrant dans le rapport 1/2), 1.34 (m, 4H, H¹, H², H⁵, H⁶ des 2 isomères); l'irradiation à 3.6 ppm fait apparaître deux dd centrés à 1.32 et 1.35 ppm; 1.32 (dd) ²J(H¹H²) = ²J(H⁵H⁶) = 16.0 Hz, 1.35 (dd) ²J(H^{1'}H^{2'}) = ²J(H^{5'}H^{6'}) = 16.0 Hz, 3.58 (m, H³, H⁴ des 2 isomères); l'irradiation à 1.3 ppm donne 2 singulets à 3.57 (H³, H⁴) et

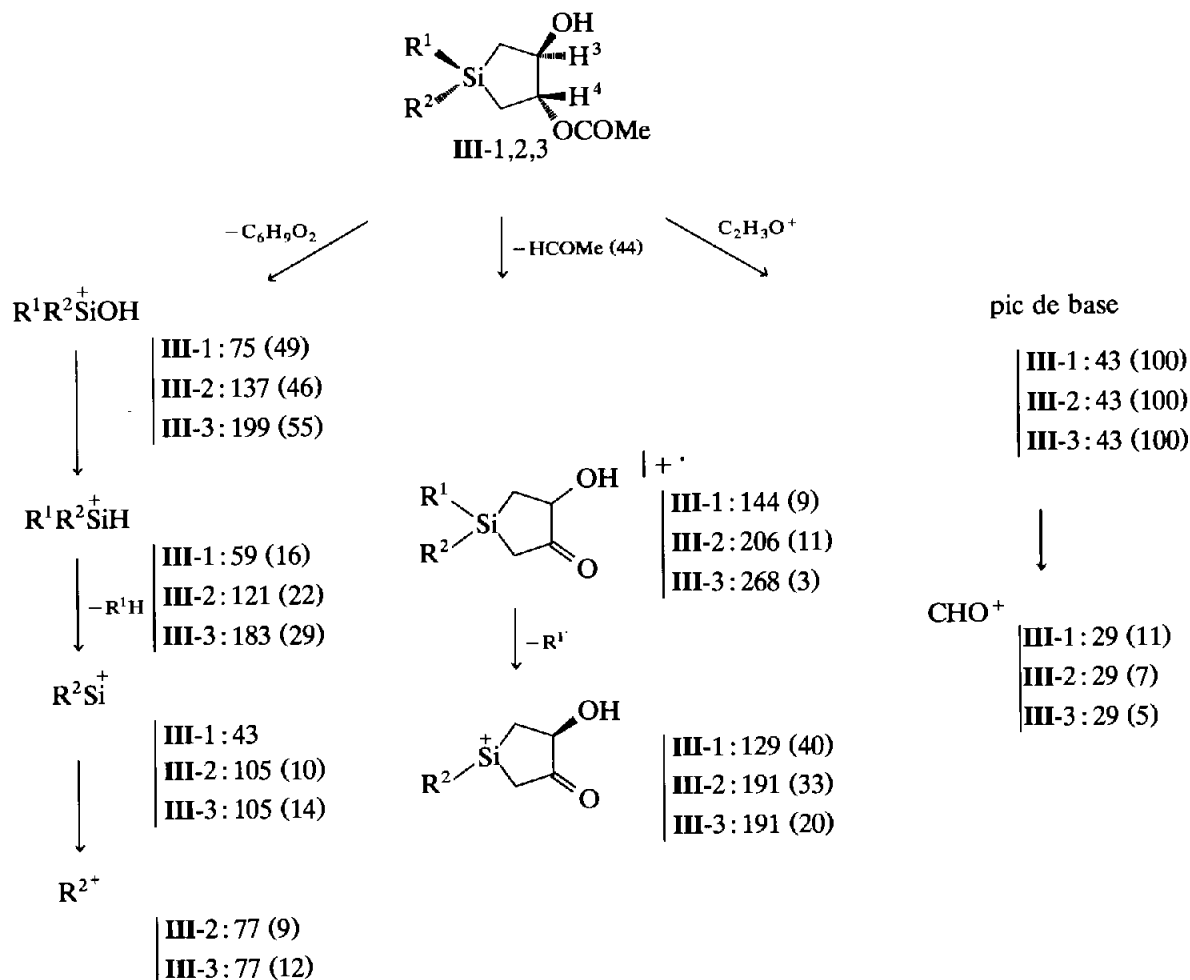
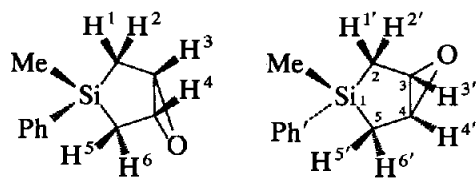


Schéma 1. Fragmentation des 1-sila 4-acétoxy-cyclopentan-3-ols III sous 70 eV: masse, (abondance %).

3.58 (H^{3'}, H^{4'}) intégrant dans le rapport 1/2, 7.2–7.6 (m, 5H arom.).



(II-2 *syn*, 34%) (II-2' *anti*, 66%)

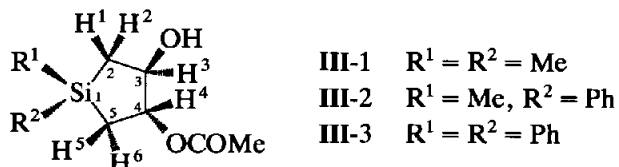
RMN ¹³C: δ pour II-2: -2.98 (MeSi), 16.15 (C², C⁵), 58.07 (C³, C⁴), 127.24, 129.34, 134.64, 137.11 (6 C arom.); pour II-2': -1.57 (Me'Si), 15.67 (C², C⁵), 58.33 (C³, C⁴), 128.08, 129.47, 133.88, 137.37 (6 C arom.).

4.4. Synthèse des 1-sila et 1-germa 4-acétoxy-cyclopentan-3-ols III et des 1-sila et 1-germacyclopentan-3,4-diols trans IV

Les époxydes II sont traités par 10 fois la quantité théorique d'acide acétique, à 80°C, sous agitation magnétique, pendant 1 h. On reprend à l'éther, lave à l'eau et sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation des solvants, on vérifie en RMN ¹H la disparition des signaux caractéristiques des époxydes II et la formation des esters alcools III. Ceux-ci sont réduits en solution Et₂O par LiAlH₄ en diols *trans* IV, purifiés par recristallisation dans le pentane.

4.5. 1,1-Diméthyl 4-acétoxy 1-silacyclopentan-3-ol III-1

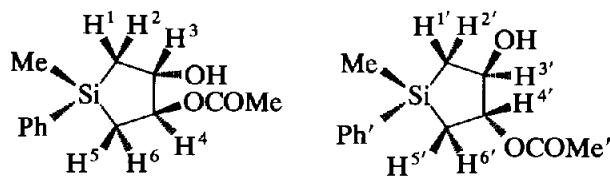
Rdt. 68%, Eb. 72°C/0.05 mm Hg (Trouvé: C, 51.23; H, 8.53. C₈H₁₆O₃Si calc.: C, 51.02; H, 8.56%). IR: 3439 (OH ass), 2956, 2901 (CH), 1734 (CO), 1252 (SiMe), 1051, 845 cm⁻¹. RMN ¹H: δ 0.11 (s, 3H, MeSi), 0.13 (s, 3H, MeSi), 0.56 (dd, ²J(H⁵H⁶) = 14.5 Hz, ³J(H⁵H⁴) = 9.8 Hz, 1H, H⁵), 0.61 (dd, ²J(H²H¹) = 14.5 Hz, ³J(H²H³) = 10.1 Hz, 1H, H²), 1.18 (dd, ²J(H¹H²) = 14.5 Hz, ³J(H¹H³) = 7.0 Hz, 1H, H¹), 1.32 (dd, ²J(H⁶H⁵) = 14.5 Hz, ³J(H⁶H⁴) = 7.1 Hz, 1H, H⁶), 1.97 (s, 3H, MeCO), 2.87 (s large, 1H, OH), 3.91 (ddd, ³J(H³H²) = 10.1 Hz, ³J(H³H⁴) = 8.4 Hz, ³J(H³H¹) = 7.0 Hz, 1H, H³), 4.73 (ddd, ³J(H⁴H⁵) = 9.8 Hz, ³J(H⁴H³) = 8.4 Hz, ³J(H⁴H⁶) = 7.1 Hz, 1H, H⁴).



RMN ¹³C δ : -0.81 (Me¹), -0.70 (Me²), 17.42 (C²), 19.76 (C⁵), 21.38 (COMe), 75.39 (C³), 80.69 (C⁴), 171.35 (CO); SM: les principales fragmentations apparaissent dans le Schéma 1.

4.6. 1-Méthyl 1-phényl 4-acétoxy 1-silacyclopentan-3-ols III-2 et 2'

Rdt. 72%, Eb. 150°C/0.05 mm Hg, (Trouvé: C, 62.22; H, 7.20. C₁₃H₁₈O₃Si calc.: C, 62.36; H, 7.24%). IR: 3439 (OH ass), 3069, 3048, 3020, 2957 (CH), 1732 (CO), 1428, 1372 (CC), 1244 (MeSi), 1048, 1022 cm⁻¹. RMN ¹H: δ 0.47 (s, 3H, MeSi), 0.50 (s, 3H, Me'Si), (2s intégrant dans le rapport 1/2), 0.93 (m, 4H, H¹, H⁶, H^{2'}, H^{5'}), 1.60 (m, 4H, H², H⁵, H^{1'}, H^{6'}), 2.07 (s, 3H, COMe'), 2.08 (s, 3H, COMe), (2s intégrant dans le rapport 2/1), 3.1 (s, 2H, OH), 4.15 et 4.17 (2 ddd, 2H, H³, H^{3'}), 4.97 et 4.99 (2 ddd, 2H, H^{4'}, H⁴), 7.2–7.6 (m, Ph, Ph').



(III-2, 34%) (III-2', 66%)

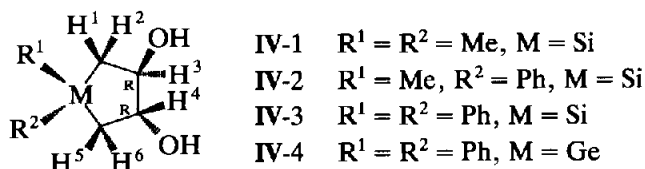
RMN ¹³C: δ -2.37 (MeSi, Me'Si), 17.01 (C^{2'}), 17.21 (C²), 19.46 (C⁵), 19.52 (C^{5'}), 21.31 (COMe'), 21.45 (COMe), 75.40 (C³), 75.59 (C^{3'}), 80.51 (C^{4'}), 80.85 (C⁴), 127.21, 127.66, 128.15, 128.82, 129.72, 129.92, 130.20, 133.32, 133.53, 133.71, 133.86, 136.43, 136.81 (C arom.), 171.37 (CO). SM: voir Schéma 1.

4.7. 1,1-Diphényl 4-acétoxy 1-silacyclopentan-3-ol III-3

Rdt. 74%, liquide épais non distillé (Trouvé: C, 68.87; H, 6.44. C₁₈H₂₀O₃Si calc.: C, 69.19; H, 6.45%). IR: 3436 (OH ass), 3069, 3049, 2959, 2924 (CH), 1731 (CO), 1428, 1373, 1245, 1115, 1051, 908, 799, 732 cm⁻¹. RMN ¹H δ : 1.24 (dd, ³J(H⁵H⁴) = 9.2 Hz, ²J(H⁵H⁶) = 14.7 Hz, 1H, H⁵), 1.27 (dd, ³J(H²H³) = 9.5 Hz, ²J(H²H¹) = 14.7 Hz, 1H, H²), 1.81 (dd, ³J(H¹H³) = 6.9 Hz, ²J(H¹H²) = 14.7 Hz, 1H, H¹), 1.95 (dd, ³J(H⁶H⁴) = 7.1 Hz, ²J(H⁶H⁵) = 14.7 Hz, 1H, H⁶), 2.07 (s, 3H, COMe), 3.0 (s, large, 1H, OH), 4.29 (ddd, ³J(H³H¹) = 6.9 Hz, ³J(H³H⁴) = 7.9 Hz, ³J(H³H²) = 9.5 Hz, 1H, H³), 5.12 (ddd, ³J(H⁴H⁶) = 7.1 Hz, ³J(H⁴H³) = 7.9 Hz, ³J(H⁴H⁵) = 9.2 Hz, 1H, H⁴), 7.3–7.6 (m, 10H arom.). RMN ¹³C δ : 16.51 (C²), 18.87 (C⁵), 21.45 (COMe), 75.59 (C³), 80.61 (C⁴), 127.88, 128.26, 130.03, 134.52, 134.73, 134.87 (C arom.), 171.40 (CO); SM: voir Schéma 1.

4.8. 1,1-Diméthyl 1-silacyclopentan-trans-3,4-diols IV-1

Rdt. 61% [3], F. 124°C (Trouvé: C, 49.39; H, 9.58. C₆H₁₄O₂Si calc.: C, 49.27; H, 9.65%). IR: 3383 (OH ass.), 2957, 2904 (CH), 1411 (CC), 1253 (MeSi), 1148, 1036 cm⁻¹. RMN ¹H δ : 0.16 (s, 6H, 2MeSi), 0.62 (m, H², H⁵), 1.24 (m, H¹, H⁶), 3.2 (s large, 2H, 2OH), 3.69 (2 ddd, ²J(H¹H²) = ²J(H⁵H⁶) = 14.1 Hz, 2H, H³, H⁴).



RMN ^{13}C δ : -0.66 (2MeSi), 20.00 (C^2 , C^5), 78.11 (C^3 , C^4). SM m/e : 131 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 103 ($\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 87 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 75 (Me_2SiOH , pic de base), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 29 (HCO).

4.9. 1-Méthyl 1-phényl 1-silacyclopentane-trans-3,4-diol IV-2

Rdt. 69%, F. 97°C (Trouvé: C, 64.09; H, 7.81. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 63.41; H, 7.74%). IR: 3577 (OH libre), 3387 (OH ass), 3071, 2958, 2909 (CH), 1428, 1410 (CC), 1256 (MeSi), 1113, 1037, 971 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 0.43 (s, 3H, MeSi), 0.9 (m, 2H, H^2 , H^5), 1.3 (m, 2H, H^1 , H^6), 3.4 (s large, 2H, 2OH); 3.8 (m, 2H, H^3 , H^4), 7.3-7.6 (m, 5H arom.). RMN ^{13}C δ : -2.28 (MeSi), 19.50, 19.70 (C^2, C^5), 77.92, 78.34 (C^3 , C^4), 128.10, 129.60, 133.73, 137.13 (6C arom.); SM m/e : 207 ($\text{M}^+ - \text{H}$), 193 ($\text{M}^+ - \text{Me}$), 164 (PhMeSiCH₂CHOH), 149 (PhSiCH₂CHOH), 137 (PhMeSiOH, pic de base), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

4.10. 1,1-Diphényl 1-silacyclopentane-trans-3,4-diol IV-3

Rdt. 70%, F. 134°C (Trouvé: C, 71.50; H, 6.74. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 71.07; H, 6.70%). IR: 3579 (OH libre), 3395 (OH ass), 3071, 2959, 2908 (CH), 1428 (CC), 1261, 1148, 1116, 1035 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 1.17 (m, $^2J(\text{H}^1\text{H}^2) = 14.3$ Hz, 2H, H^2 , H^5), 1.74 (m, $^2J(\text{H}^5\text{H}^6) = 14.3$ Hz, 2H, H^1 , H^6), 3.3 (s large, 2H, 2OH), 3.98 (m, H^3 , H^4), 7.2-7.6 (m, 10H arom.). RMN ^{13}C δ : 18.84 (C^2 , C^5), 78.10 (C^3 , C^4), 128.17, 129.84, 134.68, 135.02 (5C arom.). SM m/e : 226 (Ph₂SiCH₂CHOH), 199 (Ph₂SiOH, pic de base), 182 (Ph₂Si - H), 148 (PhSiC₂H₃O), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 29 (HCO).

4.11. 1,1-Diphényl 1-germacyclopentane-trans-3,4-diol IV-4

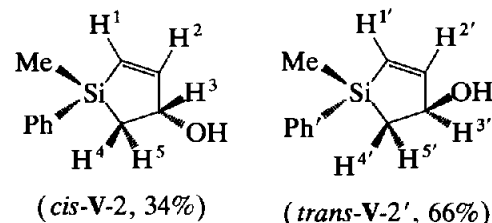
Rdt. 73%, F. 121°C (Trouvé: C, 61.27; H, 5.87. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Ge}$ calc.: C, 61.02; H, 5.76%). IR: 3613 (OH libre), 3396 (OH ass), 3071, 2971, 2920 (CH), 1485, 1432 (CC), 1140, 1039, 1043 cm^{-1} . RMN ^1H δ : 1.27 (m, $^2J(\text{H}^1\text{H}^2) = ^2J(\text{H}^5\text{H}^6) = 12.0$ Hz, 2H, H^2 , H^5), 1.85 (m, 2H, H^1 , H^6), 3.3 (s large, 2H, 2OH), 3.91-4.06 (m, 2H, H^3 , H^4), 7.3-7.6 (m, 10H arom.). RMN ^{13}C δ : 10.30 (C^2 , C^5), 78.53 (C^3 , C^4), 128.47, 129.30, 134.09, 136.66 (12C arom.). SM m/e : 298 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 272 (Ph₂GeCH₂CHOH), 245 (Ph₂GeOH), 228 (Ph₂Ge, pic de base), 194 (PhGeC₂H₃O), 151 (PhGe), 77 (Ph), 44 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 29 (HCO).

4.12. Synthèse des 6-oxa 2-sila (et 2-germa) bicyclo[3.1.0]hexan-4-ols VI et des 1-sila (et 1-germa) cyclopentane-3,4-diols cis VII

A partir des 6-oxa 1-sila (et 1-germa) bicyclo[3.1.0]hexanes II, on obtient les 1-sila (et 1-germa) cyclopentane-4-ène 3-ols V selon un mode opératoire déjà décrit [3a]. Les alcools allyliques V conduisent aux époxydes-alcools VI quand on les traite dans CH_2Cl_2 à 20°C, sous agitation magnétique, par une solution CH_2Cl_2 d'acide *m*-chloroperbenzoïque (prévoir 10% d'excès). La réaction, suivie en RMN ^1H , est totale en 24 h. On filtre l'acide formé, traite successivement par des solutions saturées de sulfite et de bicarbonate de sodium, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, on obtient VI, purifié par distillation sous vide ou recristallisation dans le pentane. La réduction de VI par LiAlH_4 dans Et_2O conduit aux diols VII *cis*.

4.13. 1-Méthyl 1-phényl 1-silacyclopentane-2-ène 3-ols V-2 et 2'

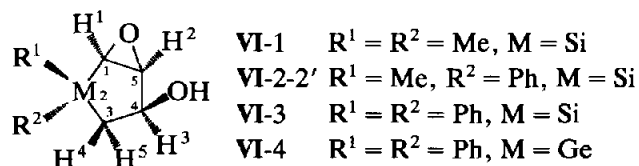
Rdt. 74% [4a, 12], Eb. 98°C/0.1 mm Hg (Trouvé: C, 69.54; H, 7.46. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OSi}$ calc.: C, 69.42; H, 7.41%). IR: 3320 (OH ass), 3067, 3020, 2956, 2900, 2860 (CH), 1954, 1882, 1818 (CC arom.), 1588, 1561, 1428, 1320, 1252 (MeSi), 1145, 1112, 1018, 871, 833, 801, 774, 737, 698, 665 cm^{-1} .



RMN ^1H δ : 0.48 (s, MeSi), 0.57 (s, Me'Si); les 2 singulets intègrent dans le rapport 1/2; 0.84 (dd, $^3J(\text{H}^4'\text{H}^3') = 5.8$ Hz, $^2J(\text{H}^4'\text{H}^5') = 14.7$ Hz, 1H, H^4'), 0.92 (dd, $^3J(\text{H}^5\text{H}^3) = 5.7$ Hz, $^2J(\text{H}^5\text{H}^4) = 14.8$ Hz, 1H, H^5), 1.60 (dd, $^3J(\text{H}^4\text{H}^5) = 14.8$ Hz, $^3J(\text{H}^4\text{H}^3) = 7.5$ Hz, 1H, H^4), 1.68 (dd, $^3J(\text{H}^5'\text{H}^3') = 7.5$ Hz, $^2J(\text{H}^5'\text{H}^4') = 14.7$ Hz, 1H, H^5'), 2.5 (s large, 1H, OH), 4.81-5.05 (dddd, 2H, H^3 , H^3'), 6.18 (dd, $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 10.0$ Hz, $^4J(\text{H}^1\text{H}^3) = 1.7$ Hz, 1H, H^1), 6.19 (dd, $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 10.0$ Hz, $^4J(\text{H}^1\text{H}^3) = 1.7$ Hz, 1H, H^1), 6.96 (dd, $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 10.0$ Hz, $^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 1.9$ Hz, 1H, H^2). Le signal de H^2' est superposé à celui de H^2 . 7.3-7.5 (m, 5H arom.). RMN ^{13}C δ : -3.95 (MeSi), -2.54 (Me'Si), 22.31 (C^5), 22.51 (C^5'), 75.78 (C^4), 76.15 (C^4'), 128.03, 129.54, 129.62, 133.93, 134.15, 136.93 (Ph, Ph'), 131.40 (C^1), 131.66 (C^1), 156.61 (C^3), 156.64 (C^3'). SM m/e : 190 (M^+), 172 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 147 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 137 (PhMeSiOH, pic de base), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 29 (HCO).

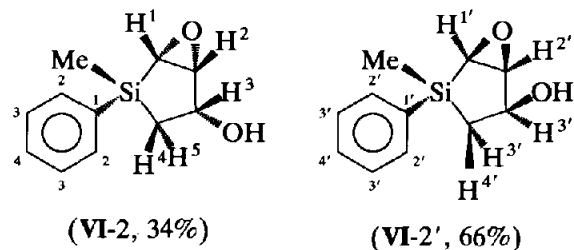
4.14 6-Oxa 2,2-diméthyl 2-sila bicyclo[3.1.0] hexan-4-ol VI-1

Rdt 62%, Eb. 66°C/0.05 mm Hg (Trouvé: C, 49.85; H, 8.47. C₆H₁₂O₂Si calc.: C, 49.96; H, 8.38%). IR: 3395 (OH ass), 2998, 2957, 2916 (CH), 1411, 1328 (CC), 1252 (MeSi), 1216, 1154, 1077, 1033, 965, 846 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 0.00 (s, 3H, Me²Si), 0.16 (s, 3H, Me¹Si), 0.34 (dd, ²J(H⁵H⁴) = 14.1 Hz, ³J(H⁵H³) = 9.5 Hz, 1H, H⁵), 0.94 (dd, ²J(H⁴H⁵) = 14.1 Hz, ³J(H⁴H³) = 8.0 Hz, 1H, H⁴), 2.37 (d, ³J(H¹H²) = 4.1 Hz, 1H, H¹), 3.1 (s large, 1H, OH), 3.48 (dd, ³J(H²H¹) = 4.1 Hz, ³J(H²H³) = 1.2 Hz, 1H, H²), 4.22 (ddd, ³J(H³H⁵) = 9.5 Hz, ³J(H³H⁴) = 8.0 Hz, ³J(H³H²) = 1.2 Hz, 1H, H³). RMN ¹³C δ: -4.16, -3.97 (2MeSi), 15.37 (C³), 48.03 (C¹), 60.29 (C⁵), 72.28 (C⁴). SM *m/e*: 100 (Me₂SiCHCHO), 85 (MeSiCHCHO), 75 (Me₂SiOH, pic de base), 72 (C₂H₄SiO), 61 (MeSiOH₂), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).



4.15. 6-Oxa 2-méthyl 2-phényl 2-sila bicyclo[3.1.0] hexan-4-ols (VI-2 et 2')

Rdt. 81%, Eb. 130°C/0.05 mm Hg (Trouvé: C, 64.25; H, 6.81. C₁₁H₁₄O₂Si calc.: C, 64.03; H, 6.83%). IR: 3383 (OH ass), 3069, 3049, 3000, 2959, 2915 (CH), 1959, 1887, 1823 (CH arom.), 1590 (CC arom.), 1428 (CC), 1255 (MeSi), 1152, 1114, 1076, 1032, 964 cm⁻¹.



RMN ¹H δ: 0.42 (s, MeSi, 3H), 0.57 (s, Me'Si, 3H); ces singulets intègrent dans le rapport VI-2/VI-2' = 1/2; 0.80 (m, H⁴, H⁵), 1.34 (m, H⁵, H⁴), 2.69 (d, ³J(H¹H²) = 4.0 Hz, H¹), 2.70 (d, ³J(H¹H²) = 4.0 Hz, H¹), 3.70 (dd, ³J(H²H¹) = 4.0 Hz, ³J(H²H³) = 1.3 Hz, H²), 3.71 (dd, ³J(H²H¹) = 4.0 Hz, ³J(H²H³) = 1.3 Hz, H²), 3.0 (s, large, 1H, OH), 4.49 (ddd, ³J(H³H⁵) = 7.7 Hz, ³J(H³H⁴) = 9.1 Hz, ³J(H³H²) = 1.3 Hz, H³), 4.56 (ddd, ³J(H³H⁴) = 7.9 Hz, ³J(H³H⁵) = 9.0 Hz, ³J(H³H²) = 1.3 Hz, H³), 7.3-7.9 (Ph, Ph'). RMN ¹³C δ: -5.91 (MeSi), -5.71 (Me'Si), 15.22 (C³), 15.41 (C³), 47.66 (C¹), 48.24 (C¹), 59.75 (C⁵), 60.80 (C⁵), 72.48 (C⁴), 72.87 (C⁴), 129.59 (C¹ arom.), 133.74 (C¹ arom.), 128.15 (2 C² arom.), 128.35 (2 C² arom.),

130.21 (C⁴ arom.), 130.33 (C⁴ arom.), 133.97 (2 C³ arom.), 134.39 (2 C³ arom.). SM *m/e*: 205 (M⁺ - H), 188 (M⁺ - H₂O), 161 (M⁺ - C₂H₅O), 137 (PhMeSiOH, pic de base), 129 (M⁺ - Ph), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.16. 6-Oxa 2,2-diphényl 2-sila bicyclo[3.1.0] hexan-4-ol VI-3

Rdt. 64%, Eb. 135°C/0.3 mm Hg (Trouvé: C, 71.25; H, 5.94. C₁₆H₁₆O₂Si calc.: C, 71.60; H, 6.00%). IR: 3378 (OH ass), 3068, 3047, 3000 (CH), 1588 (H arom.), 1486, 1428 (CC), 1259, 1151, 1116, 1028, 962, 850, 801. RMN ¹H δ: 1.15 (dd, ³J(H⁵H⁴) = 14.4 Hz, ³J(H⁵H³) = 9.5 Hz, 1H, H⁵), 1.73 (dd, ³J(H⁴H⁵) = 14.4 Hz, ³J(H⁴H³) = 7.9 Hz, 1H, H⁴), 3.00 (d, ³J(H¹H²) = 4.0 Hz, 1H, H¹), 3.6 (s large, 1H, OH), 3.86 (dd, ³J(H²H¹) = 4.0 Hz, ³J(H²H³) = 1.0 Hz, 1H, H²), 4.68 (ddd, ³J(H³H⁵) = 9.5 Hz, ³J(H³H⁴) = 7.9 Hz, ³J(H³H²) = 1.0 Hz, 1H, H³), 7.3-7.8 (m, 10H arom.). RMN ¹³C δ: 14.48 (C³), 47.66 (C¹), 60.29 (C⁵), 72.60 (C⁴), 128.35 et 128.59 (C² arom.), 130.61 (C⁴ arom.), 135.12 et 135.48 (C³ arom.), 158.45 (C¹ arom.). SM *m/e*: 267 (M⁺ - H), 199 (Ph₂SiOH, pic de base), 181 (Ph₂Si - H), 150 (PhSiCH₂CH₂OH), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

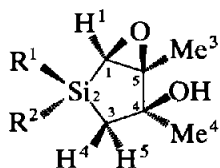
4.17. 6-Oxa 2,2-diphényl 2-germabicyclo[3.1.0] hexan-4-ol VI-4

Rdt. 76%, liq. épais, purifié sur colonne de SiO₂, éluant CH₂Cl₂ (Trouvé: C, 60.87; H, 5.12. C₁₆H₁₆O₂Ge calc.: C, 61.41; H, 5.15%). IR: 3384 (OH ass), 3068, 3048, 2998, 2929 (CH), 1959, 1883, 1822 (CH arom.), 1484, 1431 (CC) cm⁻¹. RMN ¹H δ: 1.29 (dd, ³J(H⁵H⁴) = 13.0 Hz, ³J(H⁵H³) = 9.7 Hz, 1H, H⁵), 1.92 (dd, ³J(H⁴H⁵) = 13.0 Hz, ³J(H⁴H³) = 7.7 Hz, 1H, H⁴), 3.33 (d, ³J(H¹H²) = 3.9 Hz, 1H, H¹), 3.93 (dd, ³J(H²H¹) = 3.9 Hz, ³J(H²H³) = 1.1 Hz, 1H, H²), 4.03 (1H, OH), 4.76 (ddd, ³J(H³H⁵) = 9.7 Hz, ³J(H³H⁴) = 7.7 Hz, ³J(H³H²) = 1.1 Hz, 1H, H³), 7.35-7.84 (m, 10H arom.). RMN ¹³C δ: 14.78 (C³), 50.55 (C¹), 59.72 (C⁵), 73.49 (C⁴), 128.71, 128.93, 128.98, 134.51, 134.70, 134.82 (C arom.); SM *m/e*: 313 (M⁺ - 1), 245 (Ph₂GeOH), 227 (Ph₂Ge), 151 (PhGe, pic de base), 91 (GeOH), 77 (Ph), 44 (C₂H₄O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.18. 6-Oxa 2,2,4,5-tétraméthyl 2-sila bicyclo[3.1.0] hexan-4-ol VI-5

Rdt. 70%, F. 63°C (Trouvé: C, 55.86; H, 9.38. C₈H₁₆O₂Si calc.: C, 55.76; H, 9.35%). IR: 3597 (OH libre), 3478 (OH ass), 2976 (CH), 1382, 1338 (CC), 1252 (MeSi), 1191, 1072, 1012, 932, 900, 851 cm⁻¹. RMN ¹H (300 MHz) δ: 0.08 (s, 3H, Me²Si), 0.14 (s, 3H, Me¹Si), 0.78 (dd, ²J(H⁵H⁴) = 14.4 Hz, ⁴J(H⁵Me⁴) = 0.6 Hz, 1H, H⁵), 0.95 (d, ²J(H⁴H⁵) = 14.4 Hz, 1H, H⁴), 1.20

(d, $^4J(\text{Me}^4\text{H}^5) = 0.6$ Hz, 3H, Me⁴), 1.39 (s, 3H, Me³), 2.33 (s, 1H, H¹), 2.6 (s large, 1H, OH).



VI-5 R¹ = R² = Me
VI-6 R¹ = R² = Ph

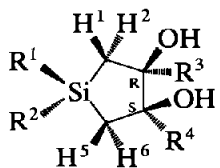
RMN ¹³C δ: -4.15 (Me²), -3.63 (Me¹), 15.21 (C¹), 26.01 (C³), 27.08 (Me³), 57.03 (Me⁴), 69.18 (C⁵), 78.40 (C⁴). SM *m/e*: 173 (M + 1)⁺, 157 (M⁺ - Me), 155 (M + 1 - H₂O), 114 (M⁺ - Me₂Si), 99 (Me₂SiC₂HO), 75 (Me₂SiOH, pic de base), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.19. 6-Oxa 4,5-diméthyl 2,2-diphényl 2-sila bicyclo[3.1.0]hexan-4-ol VI-6

Rdt. 97%, F. 118°C (Trouvé: C, 72.53; H, 6.84. C₁₈H₂₀O₂Si calc.: C, 72.93; H, 6.80%). IR: 3424 (OH ass), 2981 (CH), 1550, 1429, 1382, 1336, 1260, 1188, 1116, 1008 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 1.24 (d, $^4J(\text{Me}^4\text{H}^5) = 0.5$ Hz, 3H, Me⁴), 1.42 (dd, $^2J(\text{H}^5\text{H}^4) = 14.0$ Hz, $^4J(\text{H}^5\text{Me}^4) = 0.5$ Hz, 2H, H⁴, H⁵), 1.56 (s, 3H, Me³), 2.0 (s large, 1H, OH), 2.91 (s, 1H, H¹), 7.3-7.7 (m, 10H, Ph¹, Ph²). RMN ¹³C δ: 15.15 (C¹), 24.67 (C³), 27.11 (Me³), 56.28 (Me⁴), 68.77 (C⁵), 78.82 (C⁴), 128.07, 128.37, 130.30, 132.49, 132.89, 135.08, 135.33 (C arom.). SM *m/e*: 281 (M⁺ - Me), 265 (Ph₂SiC₄H₃O₂), 239 (M⁺ - C₃H₅O), 199 (Ph₂SiOH, pic de base), 181 (Ph₂Si - H), 105 (PhSi), 77 (Ph), 57 (C₃H₅O), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.20. 1,1-Diméthyl 1-silacyclopentan-cis-3,4-diol VII-1

Rdt. 63%, Eb. 80°C/0.05 mm Hg (Trouvé: C, 50.13; H, 9.84. C₆H₁₄O₂Si calc.: C, 49.27; H, 9.64%). IR: 3377 (OH ass), 2951, 2906 (CH), 1401, 1337, 1248 (MeSi), 1145, 1105, 1043, 995, 923, 854 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 0.03 (s, 3H, Me²), 0.16 (s, 3H, Me¹), 0.77 (m, 4H, H¹, H², H⁵, H⁶), 3.6 (s large, 2H, 2OH), 3.96 (m, 2H, H³, H⁴). Le découplage homonucléaire à 0.77 ppm transforme le multiplet à 3.96 ppm en pic unique centré à 3.96 ppm. RMN ¹³C δ: -0.80, -0.15 (Me², Me¹), 18.89 (C², C⁵), 75.77 (C³, C⁴).

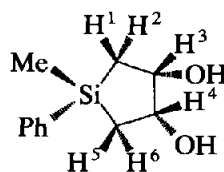


VII-1 R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = H
VII-2-2' R¹ = Me, R² = Ph, R³ = R⁴ = H
VII-3 R¹ = R² = Ph, R³ = R⁴ = H
VII-4 R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = Me
VII-5 R¹ = R² = Ph, R³ = R⁴ = Me

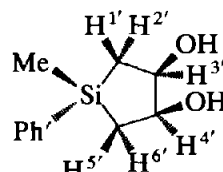
SM *m/e*: 131 (M⁺ - Me), 113 (M⁺ - Me - H₂O), 103 (M⁺ - C₂H₃O), 75 (Me₂SiOH, pic de base), 61 (HMeSiOH), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.21. 1-Méthyl 1-phényl 1-silacyclopentan-cis-3,4-diols VII-2 et 2'

Rdt. 82%, Eb. 140°C/0.05 mm Hg (Trouvé: C, 63.48; H, 7.83. C₁₁H₁₆O₂Si calc.: C, 63.42; H, 7.74%). IR: 3398 (OH ass), 3070, 2957, 2913 (CH), 1428, 1399 (CC), 1252 (MeSi), 1113, 1040, 925, 840, 790, 700 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 0.03 (s, 3H, Me), 0.16 (s, 3H, Me'), (2s intégrant dans le rapport 1/2), 1.18 (m, H¹, H², H⁵, H⁶, H^{1'}, H^{2'}, H^{5'}, H^{6'}), 3.3 (s large, 2OH), 4.26 (m, H³, H⁴, H^{3'}, H^{4'}).



(VII-2, 34%)



(VII-2', 66%)

RMN ¹³C δ: -2.56 (MeSi), -1.68 (Me'Si), 18.73 (C², C⁵), 19.09 (C², C⁵), 75.73 (C³, C⁴), 76.12 (C^{3'}, C^{4'}), 127.28, 127.94, 128.11, 128.90, 129.44, 133.71, 134.41, 137.36, 138.23 (C arom.). SM *m/e*: 208 (M⁺), 177 (PhMeSiCH₂CHCHOH), 164 (PhMeSiCH₂CHOH), 149 (PhSiCH₂CHOH), 137 (PhMeSiOH, pic de base), 121 (PhMeSiH), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 (C₂H₅O), 44 (C₂H₄O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.22. 1,1-Diphényl 1-silacyclopentan-cis-3,4-diol VII-3

Rdt. 81%, F. 80°C (Trouvé: C, 70.76; H, 6.73. C₁₆H₁₈O₂Si calc.: C, 71.07; H, 6.70%). IR: 3620 (OH libre), 3400 (OH ass), 3071, 2916 (CH), 1428, 1398, 1115, 1036, 900, 700 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 1.43 (m, H¹, H², H⁵, H⁶), 2.2 (s large, 2 OH), 4.29 (m, H³, H⁴). RMN ¹³C δ: 18.24 (C², C⁵), 75.71 (C³, C⁴), 127.92, 128.12, 129.62, 134.69, 135.16, 135.40, 135.66 (C arom.). SM *m/e*: 226 (Ph₂SiCH₂CHOH), 199 (Ph₂SiOH, pic de base), 181 (Ph₂Si - H), 148 (PhSiC₂H₃O), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 (C₂H₅O), 44 (C₂H₄O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.23. 1,1,3,4-Tétraméthyl 1-silacyclopentan-cis-3,4-diol VII-4

Rdt. 79%, F. 44°C (Trouvé: C, 55.02; H, 10.51. C₈H₁₈O₂Si calc.: C, 55.12; H, 10.41%). IR: 3617, 3554 (OH), 2968, 1448, 1404, 1376, 1339, 1250 (MeSi), 1190, 1056, 1030, 920 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 0.07 (s, 3H, Me²), 0.15 (s, 3H, Me¹) (2s d'égal intensité), 0.94 (q, $^2J(\text{H}^1\text{H}^2) = ^2J(\text{H}^5\text{H}^6) = 14.4$ Hz, 4H, H¹, H², H³, H⁴), 1.19 (s, 6H, Me³, Me⁴), 2.4 (s, 2H, 2OH). RMN ¹³C δ: -1.07 (Me²), -0.49 (Me¹), 25.46 (Me³, Me⁴), 27.35 (C², C⁵), 82.03 (C³, C⁴). SM *m/e*: 175, (M⁺ + 1), 159

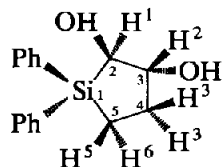
(M⁺ – Me), 141 (M⁺ – Me – H₂O), 116 (M⁺ – Me₂Si), 101 (M⁺ – Me₂Si – Me), 75 (Me₂SiOH, pic de base), 45 (C₂H₅O), 43 (C₂H₃O), 29 (HCO).

4.24. 1,1-Diphényl 3,4-diméthyl 1-silacyclopentan-cis-3,4-diol VII-5

Rdt. 78%, F. 135°C (Trouvé: C, 72.19; H, 7.53. C₁₈H₂₂O₂Si calc.: C, 72.43; H, 7.42%). IR: 3613, 3556 (OH), 3070, 2970, 2925 (CH), 1486, 1449, 1428, 1398, 1377, 1190, 1114, 1056, 1026 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 1.29 (s, 6H, Me³, Me⁴), 1.55 (q, ²J(H¹H²) = ²J(H⁵H⁶) = 14.8 Hz, 4H, H¹, H², H⁵, H⁶), 2.2 (s large, 2H, 2OH), 7.2–7.6 (m, 10H arom.). RMN ¹³C δ: 25.49 (Me³, Me⁴), 26.18 (C², C⁵), 82.0 (C³, C⁴), 127.84, 128.01, 129.47, 129.55, 134.88, 135.21, 135.31, 135.59, 136.04 (C arom.). SM m/e: 280 (M⁺ – H₂O), 265 (M⁺ – H₂O – Me), 239 (Ph₂SiCH₂COCH₃), 199 (Ph₂SiOH, pic de base), 181 (Ph₂Si – H), 162 (PhSiCH₂COCH₃), 105 (PhSi), 77 (Ph), 58 (CH₃COCH₃), 45 (C₂H₅O), 29 (HCO).

4.25. 1,1-Diphényl 1-silacyclopentan-trans-2,3-diol XIII

Rdt. 78%, F. 126°C (Trouvé: C, 71.07; H, 6.70. C₁₆H₁₈O₂Si calc.: C, 70.79; H, 6.73%). IR: 3588 (OH libre), 3407 (OH ass), 3071, 2927 (CC), 1428, 1114, 1062, 1025 cm⁻¹. RMN ¹H δ: 1.12–1.90 (m, 2H, H⁵, H⁶), 2.03–2.39 (m, 2H, H³, H⁴), 3.85 (d, ²J(H¹H²) = 8.3 Hz, 1H, H¹), 4.14 (m, 1H, H²), 7.2–7.7 (m, 10H arom.).



(XIII)

RMN ¹³C δ: 6.54 (C⁵), 20.24 (C⁴), 72.04 (C²), 80.12 (C³), 128.21, 128.31, 121.0, 130.0, 132.26, 133.91, 134.94, 135.59 (C arom.). SM m/e: 269 (M⁺ – 1), 252 (M⁺ – H₂O), 223 (M⁺ – H₂O – HCO), 199 (Ph₂SiOH, pic de base), 181 (Ph₂Si – H), 105 (PhSi), 77 (Ph), 45 (C₂H₅O), 29 (HCO).

Bibliography

1 (a) R. Tacke et H. Linoh, dans S. Patai et Z. Rappoport, (eds.), *Bioorganosilicon Chemistry, The Chemistry of organic silicon com-*

pounds, John Wiley, Part 2, 1989, p. 1143; (b) *Silicon Biochemistry*, Ciba Foundation Symposium 121, John Wiley, 1986; (c) G. Bendz et J. Lindqvist (eds.), *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, Plenum Press, 1978.

- 2 (a) G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 269 (1969) 1553; (b) J. Dunogués, R. Calas, J. Dedier et F. Piscioti, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 51; (c) G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J. P. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 147; (d) G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.*, 4 (1974) 133; (e) G. Manuel et P. Mazerolles dans R. B. King et J. J. Eisch (eds.), *Organometallic Syntheses*, Elsevier, Vol. 3, 1986 p. 552; (f) G. Manuel et W. P. Weber, dans R. B. King et J. J. Eisch (eds.), *Organometallic Syntheses*, Elsevier, Vol. 4, (1988) p. 477; (g) R. Damrauer, A. Laporterie, G. Manuel, Y. T. Park, R. Simon et W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 7; (h) R. D. Rieke et H. Xiong, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 3109.
- 3 G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 5.
- 4 (a) G. Manuel, G. Bertrand et F. El Anba, *Organometallics*, 2 (1983) 391; (b) G. Manuel, G. Bertrand, W. P. Weber et S. A. Kazoura, *Organometallics*, 3 (1984) 1340; (c) I. M. T. Davidson, A. Fenton, G. Manuel et G. Bertrand, *Organometallics*, 4 (1985) 1324; (d) W. P. Weber, S. A. Kazoura, G. Manuel et G. Bertrand, Ellis Horwood, New York, 1985, p. 99; (e) C. D. Juengst, W. P. Weber et G. Manuel, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 187; (f) G. K. Henry, D. R. Dowd, R. Bau, G. Manuel et W. P. Weber, *Organometallics* 5 (1986) 1818; (g) K. T. Kang, G. Manuel, et W. P. Weber, *Chem. Lett.*, (1986) 1685; (h) R. Damrauer, W. P. Weber et G. Manuel, *Chem. Lett.*, (1987) 235; (i) A. Baceiredo, C. D. Juengst, G. Manuel et W. P. Weber, *Chem. Lett.*, (1987) 237; (j) G. Manuel, A. Faucher et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) C25; (h) Y. T. Park, G. Manuel, R. Bau, D. Zhao et W. P. Weber, *Organometallics*, 10 (1991) 1586.
- 5 (a) J. K. Crandall et L. H. Chang, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 435; (b) J. K. Crandall et L. H. Lin, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2375.
- 6 P. Mazerolles et G. Manuel, *C. R. Acad. Sci., Paris.*, 267 (1968) 1158.
- 7 J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, *Phosphorus and Sulfur*, 27 (1986) 191.
- 8 G. Manuel, P. Mazerolles et J. Gril, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 335.
- 9 (a) H. B. Henbest et R. A. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1958; (b) P. Chamberlain, M. L. Roberts et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., B*, (1970) 1374; (c) P. Kocovsky, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 2475.
- 10 G. Manuel, P. Mazerolles et J. M. Darbon, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) C7.
- 11 G. Manuel, G. Bertrand et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 7.
- 12 Les isomères V-2 et V-2' ont été obtenu dans le rapport 43/57 par photo-oxygénation/réduction du silacyclopentène I-2 correspondant, avec un rendement de 31%. J. Dubac, A. Laporterie, H. Iloughmane et G. Manuel, travaux non publiés.