

*Journal of Organometallic Chemistry*, 122 (1976) 335–343  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE ET REACTIVITE DE SILA-1 CYCLOPENTANOLS-2: FORMATION D'OXA-1 SILA-2 CYCLOHEXANES PAR REACTION D'EXTENSION DE CYCLE

GEORGES MANUEL, PIERRE MAZEROLLES et JEROME GRIL

*Laboratoire des Organométalliques, F.L.O.S., Université Paul Sabatier, 118, route de  
 Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 28 juin 1976)

### Summary

Three 1-silacyclopentan-2-ols, representative members of a new class of compounds, were prepared from the corresponding 1-silacyclopent-3-enes. These silacyclopentanols can, in particular, give rise to 1-oxa-2-silacyclohexanes by a ring expansion reaction.

### Résumé

Trois sila-1 cyclopentanols-2, représentant une nouvelle classe de composés hétérocycliques, ont été préparés à partir des sila-1 cyclopentènes-3 correspondants. Ces silacyclopentanols peuvent notamment conduire, au terme d'une réaction d'extension de cycle, aux oxa-1 sila-2 cyclohexanes.

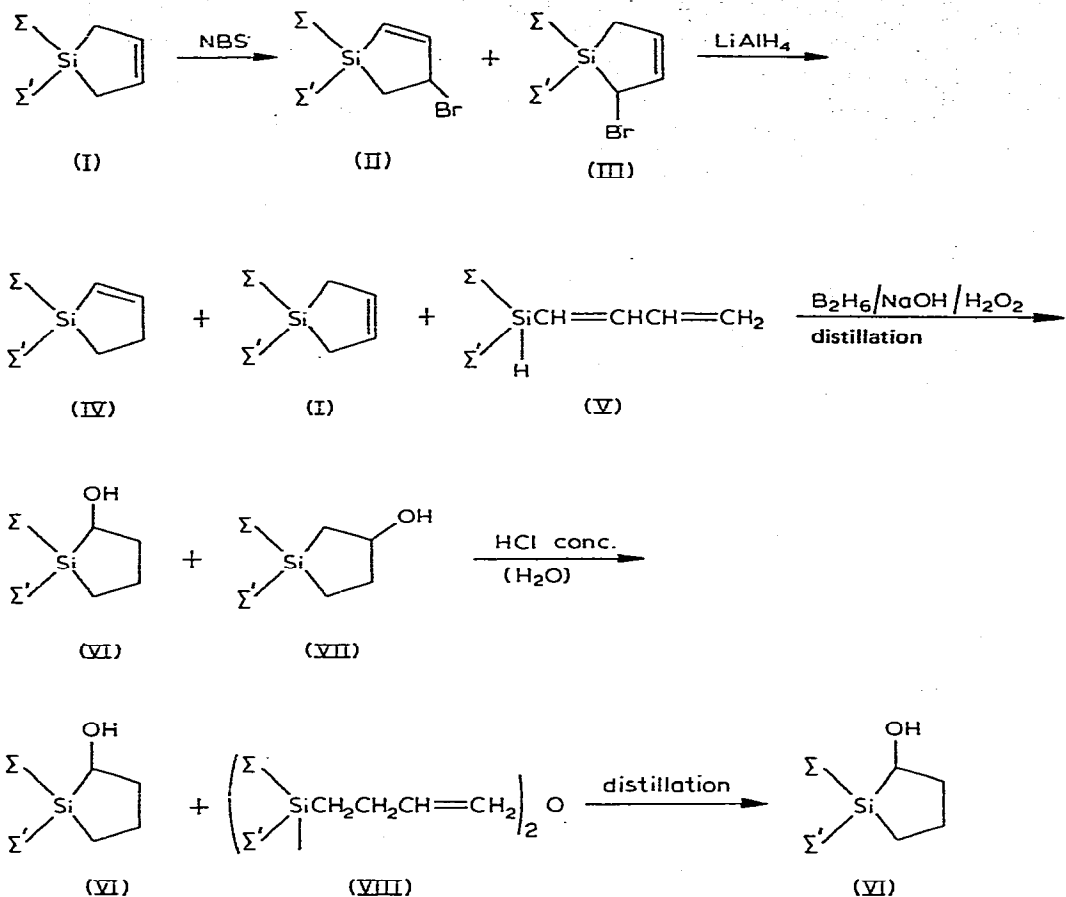
---

Notre domaine de recherche portant sur les composés  $\beta$ -fonctionnels en série sila- et germacyclopentanique [1] a été étendu aux dérivés  $\alpha$ -fonctionnels. Une étude comparative est en cours, en fonction de la nature de l'hétéroatome (silicium ou germanium) et de ses substituants, du type et de la position de la fonction en  $\alpha$  ou en  $\beta$  de l'hétéroatome. Dans ce travail, nous exposerons certains aspects de la synthèse et de la réactivité de trois sila-1 cyclopentanols-2, premiers représentants d'une nouvelle classe de composés.

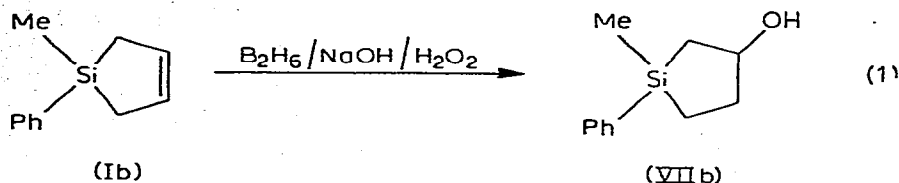
### Synthèse des sila-1 cyclopentanols-2

Le schéma réactionnel 1 permet d'accéder aux sila-1 cyclopentanols-2 (VI) en quatre étapes à partir des sila-1 cyclopentènes-3 (I) préparés selon réf. 2. La première étape fait intervenir la *N*-bromosuccinimide (NBS) au reflux de  $\text{CCl}_4$ , en présence d'initiateur de radicaux ( $\text{Bz}_2\text{O}_2$ ) et conduit, pour  $\Sigma = \Sigma' = \text{Me}$  et  $\Sigma = \text{Me}$ ,  $\Sigma' = \text{Ph}$ , à un mélange de deux cycles, l'un  $\alpha$ -éthylénique  $\beta$ -bromé (II),

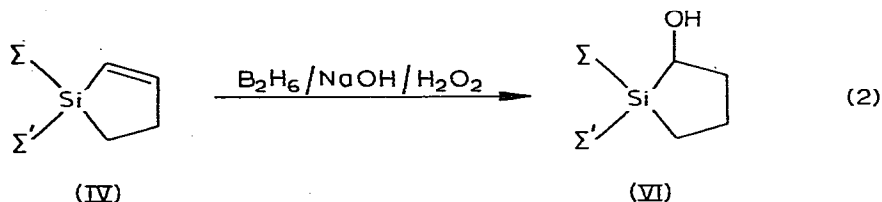
## SCHEMA 1

(a)  $\Sigma = \Sigma' = \text{Me}$ (b)  $\Sigma = \text{Me}, \Sigma' = \text{Ph}$ 

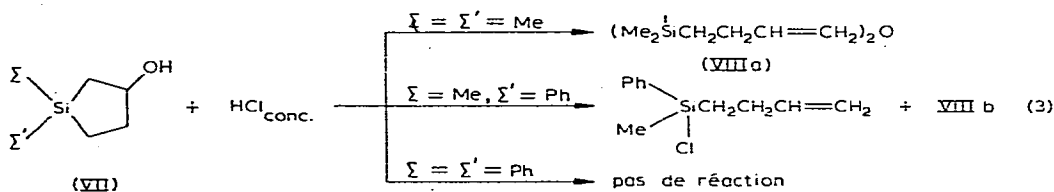
l'autre  $\beta$ -éthylénique  $\alpha$ -bromé (III). Les proportions relatives de ces deux isomères ont été déterminées par étude en RMN [3]. La deuxième étape consiste à effectuer la réduction des bromures II + III, après évaporation du solvant sous vide, par  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther. On caractérise, en IR et RMN, un mélange de trois isomères, inséparables par distillation, dans les proportions suivantes: IV 38%, I 42%, V 20% pour  $\Sigma = \Sigma' = \text{Me}$  et IV 53%, I 25% et V 22% pour  $\Sigma = \text{Me}, \Sigma' = \text{Ph}$ . Le mélange IV + I + V ainsi obtenu, après élimination du solvant, est soumis à la réaction d'hydroboration—oxydation effectuée selon réf. 4. Au terme de cette étape, on isole, après distillation, les silacyclopentanol VI et VII, le silane V donnant un siloxane à haut point d'ébullition. On vérifie par ailleurs que les silacyclopentènes (I) conduisent aux silacyclopentanol (VII) selon une réaction déjà décrite pour  $\Sigma = \Sigma' = \text{Ph}, \text{Me}$  [1,5] et nouvelle pour  $\Sigma = \text{Me}, \Sigma' = \text{Ph}$ :



alors que les sila-1 cyclopentènes-2 du type (IV) donnent les sila-1 cyclopentanol-2 (VI):



Compte tenu des propriétés connues des sila-1 cyclopentanol-3 (VII) vis-à-vis des hydracides [5] et de la stabilité constatée des sila-1 cyclopentanol-2 (VI) vis-à-vis de ces mêmes réactifs, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique concentré pour effectuer une séparation chimique du mélange des deux alcools cycliques (VI et VII). La réaction 3 est exothermique pour  $\Sigma = \Sigma' = \text{Me}$  et conduit directe-

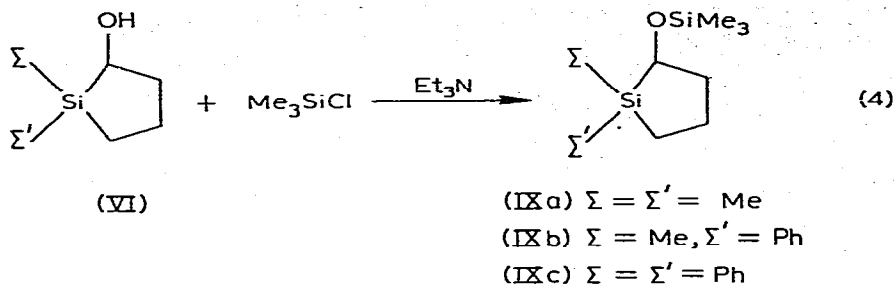


ment au siloxane  $\gamma$ -éthylénique (VIIIa). Pour  $\Sigma = \text{Me}$ ,  $\Sigma' = \text{Ph}$ , on obtient un mélange de chlorure  $\gamma$ -éthylénique (55%) et de siloxane VIIIb (45%) par action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Un traitement à l'eau transforme le chlorure en siloxane VIIIb. Il est alors possible, par distillation, de séparer les sila-1 cyclopentanol-2 (VI) des siloxanes VIII. Dans la mesure où l'acide chlorhydrique reste sans action sur le diphenyl-1,1 sila-1 cyclopentanol-3 [1], il convient d'effectuer la réaction d'hydroboration-oxydation sur le diphenyl-1,1 sila-1 cyclopentène-2 préparé selon une méthode déjà décrite [3]. On remarque que les silacyclopentanol à substituants mixtes ( $\Sigma = \text{Me}$ ,  $\Sigma' = \text{Ph}$ ) présentent des cas d'isomérisie cyclanique. La proportion d'isomères *Z* et *E*, évaluée en RMN par intégration relative des signaux dûs aux protons des groupes Me—Si indique que la réaction d'hydroboration-oxydation est stéréosélective et a lieu préférentiellement sur la face du cycle la moins encombrée. Evidemment, l'effet stérique est plus important pour les composés  $\alpha$ -fonctionnels ( $Z/E = 20/80$ ) que pour les composés  $\beta$ -fonctionnels ( $Z/E = 32/68$ )

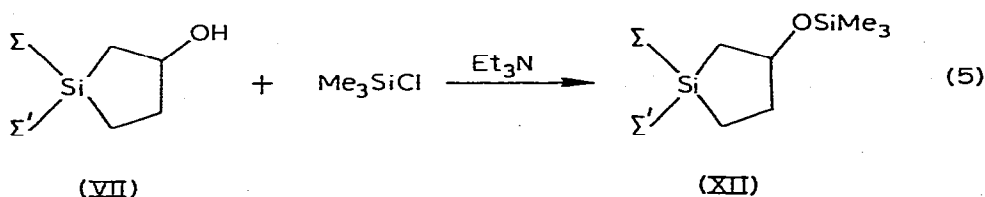
### Réactivité des sila-1 cyclopentanol-2

Les sila-1 cyclopentanol-2 (VI) présentent les propriétés caractéristiques des alcools secondaires. A titre d'exemple, nous avons obtenu les éthers silylés (IX)

selon la réaction 4 et vérifié que les alcools VII donnaient bien les éthers corre-

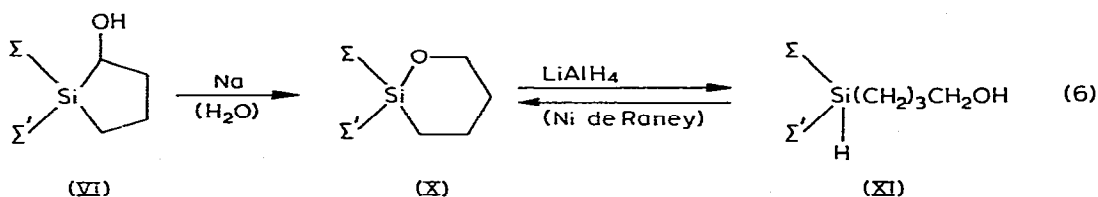


spondants (XII) selon réaction 5.

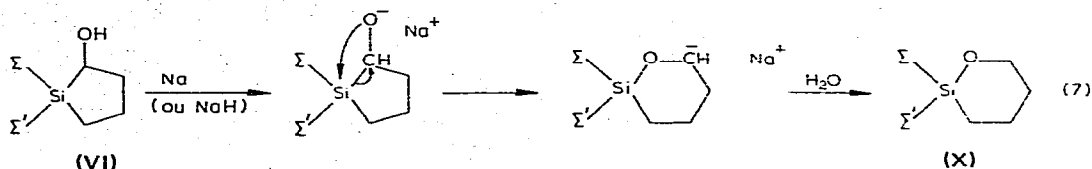


On constate, en RMN, que les protons du groupe OSiMe<sub>3</sub> sont nettement blindés quand ils se trouvent dans le cône d'anisotropie du groupe  $\Sigma = \text{Ph}$ , c'est-à-dire pour l'isomère *Z* du dérivé IXb et dans le cas de l'éther IXc. Cette remarque permet de retrouver pour IXb le rapport (*Z/E* = 20/80) observé dans le cas de l'alcool VIIb en évaluant le rapport d'intégration des singulets dûs aux protons des groupes  $\Sigma = \text{Me}$  d'une part et OSiMe<sub>3</sub> d'autre part.

Nous avons observé par ailleurs une réaction originale d'extension de cycle en chauffant les alcools VI sur sodium (ou sur hydrure de sodium). Après hydrolyse de la solution pentanique, on caractérise en IR et RMN, les oxa-1 sila-2 cyclohexanés (X) dont certains représentants ont été obtenus par différentes méthodes [6-10]. Ces composés, très sensibles aux agents nucléophiles [10], ont été réduits par LiAlH<sub>4</sub>. On obtient, après hydrolyse, les silanes  $\delta$ -hydroxylés (XI). Ceux-ci peuvent donner lieu à une réaction de déshydrocondensation cyclisante sous effet thermique ou au contact du nickel de Raney. On régénère ainsi les oxasilacyclohexanes (X) correspondants (éq. 6).



Une réaction de réarrangement de ce type concernant les alcools linéaires  $\alpha$  du silicium a été étudiée par Brook et al. [11 et réf. citées] et observée en série cyclique (passage d'un silacyclohexanol à un oxasilacycloheptane) par Corriu et al. [12]. Le mécanisme proposé suppose la formation d'un oxyanion qui conduit, après attaque nucléophile intramoléculaire de l'oxygène sur le silicium, à un carbanion générateur du cycle X (éq. 7).



Ces derniers résultats concernant les  $\alpha$ -silacyclopentanol (VI), manifestations d'un phénomène de silatropie cyclique, rejoignent ceux que nous avons observé dans la réaction des  $\beta$ -silacyclopentanol (VII) avec le nickel de Raney [5] et attestent à nouveau de l'importance du rôle joué par l'hétéroatome dans la chimie des silacyclopentanol.

## Partie expérimentale

### Diméthyl-1,1 sila-1 cyclopentanol-2 (VIa)

On solubilise 50 g de cycle Ia dans 300 ml de  $\text{CCl}_4$  et introduit 83 g de NBS et quelques mg de  $\text{Bz}_2\text{O}_2$ . On chauffe au reflux du solvant, sous agitation magnétique, pendant 2 h, filtre à froid la succinimide formée et évapore le solvant. On reprend le liquide résiduel au pentane, filtre une petite fraction de succinimide supplémentaire et chasse le solvant. Le liquide ainsi obtenu (78 g) renferme les cycles IIa (65%) et IIIa (35%) [3] et ne peut être distillé, sous pression réduite, sans décomposition partielle (Eb.  $35^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ ). La réduction de ce mélange par 9 g de  $\text{LiAlH}_4$  dans  $\text{Et}_2\text{O}$  conduit aux isomères Ia, IVa et Va, caractérisés en IR et dosés en RMN après hydrolyse et distillation du solvant. On obtient ainsi 48 g d'un liquide que l'on soumet à l'action de  $\text{B}_2\text{H}_6$  (18 g de  $\text{NaBH}_4$ , 120 ml diglyme; 102 g  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 120 ml diglyme). Après hydrolyse, on introduit 45 ml de soude 10 N puis 60 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 110 vol. On extrait ensuite à l'éther, évapore des solvants et traite le liquide ainsi obtenu par 70 g HCl à 37%. On extrait au pentane, lave à l'eau, sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  évapore le solvant et distille 11.2 g d'alcool VIa. Eb.  $114\text{--}117^\circ\text{C}/100\text{ mmHg}$ ; Rdt. 19% (Trouvé: C, 54.77; H, 10.65.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OSi}$  calc.: C, 55.32; H, 10.83%). Spectre IR:  $\nu(\text{OH ass.})$  à  $3350\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OH libre})$  à  $3580$  et  $3615\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: singulet à  $4.8 \times 10^{-6}$ , déplacé par  $\text{D}_2\text{O}$  (OH); triplet déformé à  $3.7 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOH}$ ); massifs centrés à  $1.7 \times 10^{-6}$  et  $0.6 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); singulets à  $0.17 \times 10^{-6}$  et  $0.10 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_2$ ). On note la présence de 5% de siloxane VIIIa déjà décrit [5].

### Méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentanol-2 (VIb)

On traite 70 g de cycle Ib par 75 g de NBS dans 300 ml de  $\text{CCl}_4$  selon les indication précédentes. On obtient 102 g d'un mélange renfermant 75% de IIb et 25% de IIIb [3]. Après réduction dans  $\text{Et}_2\text{O}$  par 7.6 g de  $\text{LiAlH}_4$  et hydrolyse, on distille, entre  $110\text{--}120^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$ , 56 g d'un mélange renfermant les trois isomères Ib, IVb et Vb. On solubilise 17.5 g de cette fraction dans 120 ml de THF et fait buller à  $0^\circ\text{C}$  le diborane obtenu dans l'action de 30 g de  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  (dans 50 ml de diglyme) sur 8.4 g de  $\text{NaBH}_4$  (dans 50 ml de diglyme). Après hydrolyse, introduction de 30 ml de NaOH (10 N) et 45 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 110 vol., on extrait à l'éther, sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et chasse le solvant. Le liquide résiduel est traité par 40 ml de HCl concentré à  $80^\circ\text{C}$ , puis repris au pentane et lavé trois fois avec 50 ml d'eau. A la distillation, on isole entre  $100\text{--}120^\circ\text{C}/0.4\text{ mmHg}$ ,

une fraction (5.4 g) renfermant 97% d'alcool VIb et 3% de siloxane VIIIb. Le rendement en alcool VIb, calculé à partir du cycle Ib est de 22%. (Trouvé: C, 68.32; H, 8.21.  $C_{11}H_{16}OSi$  calc.: C, 68.69; H, 8.38%). Spectre IR: bandes  $\nu(OH$  libre) à  $3560\text{ cm}^{-1}$  (épaulement),  $\nu(OH$  ass) à  $3380\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs entre  $7.1\text{--}7.7 \times 10^{-6}$  ( $Ph_2$ );  $3.8 \times 10^{-6}$  ( $CHOH$ ); singulet à  $2.9 \times 10^{-6}$ , déplacé par  $D_2O$  ( $OH$ ); massifs centrés à  $1.8 \times 10^{-6}$  ( $CH_2\text{--}CH_2$ ) et  $0.9 \times 10^{-6}$  ( $CH_2\text{--}Si$ ); singulets à  $0.40 \times 10^{-6}$  (Me): isomère *E*; et  $0.32 \times 10^{-6}$  (Me): isomère *Z*. Ces deux singulets intègrent dans le rapport  $Z/E = 20/80$ .

#### *Diphényl-1,1 sila-1 cyclopentanol-2 (VIc)*

On soumet 14.2 g de cycle IVc obtenu selon [3] en solution dans 60 ml de THF à  $0^\circ\text{C}$  à l'action de  $B_2H_6$  préparé à partir de 6.0 g de  $NaBH_4$  et 18.0 g de  $BF_3 \cdot Et_2O$  dans 60 ml de diglyme. Après hydrolyse, traitement à la soude 5 N (40 ml) et à  $H_2O_2$  à 110 vol. (70 ml), extractions au pentane et à l'éther, on obtient une phase organique qui renferme 45% de phénol (IR, RMN). On traite alors à la soude 3 N (2 fois 50 ml), lave à l'eau (3 fois 50 ml), extrait au pentane, sèche sur  $Na_2SO_4$ , évapore le solvant et distille 7.2 g d'alcool VIc à  $162\text{--}163^\circ\text{C}/0.8\text{ mmHg}$ . Rdt. 47%;  $n_D^{20}$  1.5984. (Trouvé: C, 75.39; H, 7.22.  $C_{16}H_{18}OSi$  calc.: C, 75.54; H, 7.13%). Spectre IR: bandes  $\nu(OH$  ass.) à  $3380\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(OH$  libre) à  $3585\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs à  $7.4 \times 10^{-6}$  ( $Ph_2$ ); à  $4.0 \times 10^{-6}$  ( $CHOH$ ); singulet à  $1.7 \times 10^{-6}$ , déplacé par  $D_2O$  ( $OH$ ); massifs centrés à 1.9 et  $1.2 \times 10^{-6}$  ( $SiCH_2CH_2CH_2$ ).

*Remarque.* On vérifie que le mélange  $NaOH$  (5 N),  $H_2O_2$  (110 vol.), THF à  $20^\circ\text{C}$  d'une part, que  $H_2O_2$  (à 110 vol.) à  $80^\circ\text{C}$  d'autre part reste sans action sur l'alcool VIc. La formation de phénol, résultant du clivage  $Ph\text{--}Si$ , par la diborane et de l'oxydation du dérivé à liaison  $C\text{--}B$  n'a été observée que dans ce cas bien précis.

#### *Méthyl-1 phényl-1 sila-1 cyclopentanol-3 (VIIb)*

La réaction d'hydroboration-oxydation réalisée sur 17.4 g de cycle Ib en utilisant 8.4 g  $NaBH_4$  (dans 50 ml diglyme), 29 g  $BF_3 \cdot Et_2O$  (dans 50 ml diglyme) conduit, après hydrolysé, action de 40 ml  $NaOH$  (5 N) et 50 ml  $H_2O_2$  à 110 vol., selon un mode opératoire précédemment décrit, à 17.9 g d'alcool VIIb. Rdt. 93%; Eb.  $117\text{--}120^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ ;  $n_D^{20}$  1.5497. (Trouvé: C, 68.68; H, 8.20.  $C_{11}H_{16}OSi$  calc.: C, 68.69; H, 8.38%). Spectre IR: bandes  $\nu(OH$  ass.) à  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(OH$  libre) à  $3605\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs entre  $7.1\text{--}7.6 \times 10^{-6}$  ( $Ph$ ); centré à  $4.3 \times 10^{-6}$  ( $CHOH$ ); singulet à  $3.8 \times 10^{-6}$ , déplacé par  $D_2O$  ( $OH$ ); deux massifs centrés à  $1.8 \times 10^{-6}$  et  $1.0 \times 10^{-6}$  ( $CH_2SiCH_2CH_2$ ); deux singulets à  $0.46 \times 10^{-6}$  et  $0.36 \times 10^{-6}$  (Me) intégrant dans le rapport  $Z/E = 32/68$ .

*Remarque.* La réaction d'époxydation-réduction conduite selon réf. 5 donne également les alcools isomères VIIb, *Z* et *E* et le rapport  $Z/E$  déduit du spectre RMN conserve la même valeur.

#### *Action de l'acide chlorhydrique concentré sur VIIb*

On traite 1 g d'alcool VIIb par 4 g  $HCl$  conc., maintient 10 min à  $90^\circ\text{C}$ , extrait au pentane et évapore. Le liquide résiduel ne renferme plus d'alcool (IR) mais un mélange de chlorure  $MePh(Cl)SiCH_2CH_2CH=CH_2$  et de siloxane VIIIb. L'analyse

pondérale (9.45% Cl) indique la présence de 55% de chlorure et 45% de siloxane VIIIb. Spectre IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiOSi})$  à  $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs entre  $7.2\text{--}7.7 \times 10^{-6}$  (Ph), entre  $4.6\text{--}6.2 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), centré à  $2.1 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{--C}=\text{C}$ ); singulets à  $0.60 \times 10^{-6}$  ( $\text{MeSiCl}$ ) et à  $0.33 \times 10^{-6}$  ( $\text{MeSiO}$ ), intégrant dans le rapport 55/45. La solution pentanique du mélange étudié, lavée deux fois avec 15 ml d'eau, conduit, après évaporation du solvant, au seul siloxane VIIIb.

#### Action du triméthylchlorosilane sur les alcools VI et VII

A 0.01 mole d'alcool, on ajoute successivement 1.15 g  $\text{Et}_3\text{N}$ , 25 ml de pentane et, sous agitation magnétique, 1.10 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  en solution dans 20 ml de pentane. On laisse 4 h à  $20^\circ\text{C}$ , filtre le précipité blanc, évapore le solvant et distille les silyléthers IX et XII:

IXa: Eb.  $77^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$ ; Rdt. 51%;  $n_D^{20}$  1.4343 (Trouvé: C, 53.78; H, 10.70.  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}_2$  calc.: C, 53.39; H, 10.95%). Spectre IR:  $\nu(\text{O--C})$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: triplet déformé à  $3.6 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOSi}$ ); massifs à  $1.6 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ ) et à  $0.5 \times 10^{-6}$  ( $\text{Si--CH}_2$ ); singulets à 0.08 et  $0.05 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$  et  $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

IXb: Eb.  $86^\circ\text{C}/0.3\text{ mmHg}$ ; Rdt. 69%;  $n_D^{20}$  1.5060 (Trouvé: C, 64.28; H, 9.06.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$  calc.: C, 63.57; H, 9.14%). Spectre IR:  $\nu(\text{O--C})$  à  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs centrés à  $7.3 \times 10^{-6}$  (Ph), à  $3.8 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOSi}$ ), à  $1.8 \times 10^{-6}$  et  $0.9 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2 \times 3$ ); 4 singulets à 0.37 et  $0.32 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me--Si}$ ); à  $0.06 \times 10^{-6}$  et  $-0.14 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ). Ces singulets intègrent deux à deux dans le rapport  $Z/E = 20/80$ .

IXc: Eb.  $150^\circ\text{C}/0.6\text{ mmHg}$ ; Rdt. 62%;  $n_D^{20}$  1.5492 (Trouvé: C, 70.41; H, 8.02.  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$  calc.: C, 69.87; H, 8.02%). Spectre IR:  $\nu(\text{O--C})$  à  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs centrés à  $7.4 \times 10^{-6}$  ( $\text{Ph}_2$ ), à  $4.1 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOSi}$ ), à  $1.9 \times 10^{-6}$  et  $1.2 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2 \times 3$ ); singulet à  $-0.06 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

*Remarque.* L'effet de blindage des protons du groupe  $\text{Me}_3\text{SiO}$  par le groupe PhSi est plus important dans le cas de l'isomère Z (IXb) ( $\delta_1 = -0.14 \times 10^{-6}$ ) que dans celui du silyléther (IXc) ( $\delta_2 = -0.06 \times 10^{-6}$ ). Des modèles moléculaires indiquent pour IXc un effet d'engrenage des deux Ph qui provoque une gêne à libre rotation. Cette contrainte stérique n'apparaît pas pour IXb. Dans ce composé, les groupes Ph-Si et Si- $\text{OMe}_3$  peuvent se placer dans deux plans perpendiculaires, situation qui rend compte de  $\delta_2 > \delta_1$ .

XIIa: Eb.  $73^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$ ; Rdt. 65%;  $n_D^{20}$  1.4331 (Trouvé: C, 53.35; H, 10.85.  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}_2$  calc.: C, 53.39; H, 10.95%). Spectre IR:  $\nu(\text{O--C})$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs centrés à  $4.2 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOSi}$ );  $1.7 \times 10^{-6}$  et  $0.7 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{Si}$ ); singulets à  $0.16 \times 10^{-6}$  et  $0.09 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ );  $0.06 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

XIIb: Eb.  $93^\circ\text{C}/0.3\text{ mmHg}$ ; Rdt. 85%;  $n_D^{20}$  1.5010 (Trouvé: C, 63.74; H, 9.09.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$  calc.: C, 63.57; H, 9.14%). Spectre IR:  $\nu(\text{O--C})$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs entre  $7.1\text{--}7.6 \times 10^{-6}$  (Ph); centrés à  $4.3 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOSi}$ ); à  $1.7 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH--CH}_2\text{CH}_2$ ), à  $0.9 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{SiCH}_2$ ). Singulets à  $0.43 \times 10^{-6}$  et  $0.37 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me--Si}$ ) intégrant dans le rapport  $Z/E = 32/68$ . Singulets à 0.10 et  $0.08 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

XIIc: Eb.  $145^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ ; Rdt. 87%;  $n_D^{20}$  1.5477 (Trouvé: C, 70.01; H, 7.75.  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$  calc.: C, 69.87; H, 8.02%). Spectre IR:  $\nu(\text{O--C})$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs centrés à  $7.4 \times 10^{-6}$  ( $\text{Ph}_2$ ), à  $4.5 \times 10^{-6}$  ( $\text{CHOSi}$ ), entre  $0.8\text{--}2.2 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2 \times 3$ ). Singulet à  $0.10 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

*Oxa-1 diméthyl-2,2 sila-2 cyclohexane (Xa)*

On traite 1.35 g de cycle VIa par 0.4 g Na et observe un dégagement de microbulles. Le liquide jaunit et, après un chauffage de 12 h à 90°C, la réaction est totale. On reprend au pentane, effectuée une hydrolyse ménagée, distille le solvant puis une fraction à 120°C, identifiée au cycle Xa décrit par ailleurs [6,8,9].  $n_D^{20}$  1.4275. Spectre IR (en dilution dans  $\text{CCl}_4$ ): bandes fines à 1020, 1053, 1085, 1140 et 1170  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre RMN: triplet déformé à  $3.8 \times 10^{-6}$  ( $\text{OCH}_2$ ); massifs entre 0.6 et 2.0 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); singulet à  $0.09 \times 10^{-6}$  ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ). La réduction de 2.46 g de cycle Xa par 1.0 g  $\text{LiAlH}_4$  dans  $\text{Et}_2\text{O}$  conduit à l'hydrure XIa. Eb. 85°C/18 mmHg; Rdt. 65%;  $n_D^{20}$  1.4380 (Trouvé: C, 54.39; H, 11.87.  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}$  calc.: C, 54.48; H, 12.19%). Spectre IR: bandes  $\nu(\text{OH})$  à 3300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si-H})$  à 2130  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre RMN: multiplet à  $3.8 \times 10^{-6}$  ( $\text{Si-H}$ ); triplet déformé à  $3.5 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); singulet à  $3.6 \times 10^{-6}$ , déplacé par  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\text{OH}$ ); massifs à  $1.5 \times 10^{-6}$  et  $0.6 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); doublet à  $0.06 \times 10^{-6}$  ( $J$  4 Hz) ( $\text{Me}_2$ ). On régénère le cycle Xa au terme d'une réaction de déshydrocondensation exothermique et rapide en présence de nickel de Raney.

*Oxa-1 méthyl-2 phényl-2 sila-2 cyclohexane (Xb)*

On introduit dans 0.70 g d'alcool VIb 0.3 g de sodium, maintient 20 h à 100°C et constate, en IR, la disparition de la bande  $\nu(\text{OH})$ . On reprend au pentane, traite à l'eau et isole, après évaporation, un liquide (0.60 g) identifié par l'ensemble de ses différentes propriétés au monomère Xb préparé selon la méthode d'Anderson [9]: à 15 g de  $\text{PhMeSiCl}_2$  dans 60 ml de THF, on ajoute 3 g Mg en poudre et un cristal d'iode. On maintient 10 h au reflux, sous agitation magnétique. On reprend au pentane, filtre l'abondant précipité gris, évapore les solvants, reprend au pentane, filtre à nouveau, évapore et obtient 13.3 g d'un liquide qui présente les caractéristiques spectrales d'un mélange de monomère Xb et de polymères. On isole à la distillation sous 1 mmHg un liquide (7.7 g) qui évolue dans le temps.

On retrouve en série oxasilacyclohexanique les phénomènes de polymérisation publiés en série oxasilacyclopentanique [7,13,14]. Pour obtenir un échantillon de Xb monomère, on réduit 7.1 g de ce mélange par 2.0 g  $\text{LiAlH}_4$  dans  $\text{Et}_2\text{O}$ . Après traitements habituels, on caractérise, avant distillation, l'hydrure XIb. Spectre IR: bande  $\nu(\text{OH ass.})$  à 3300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si-H})$  à 2130  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massif centré à  $7.4 \times 10^{-6}$  (Ph); hexet à  $4.4 \times 10^{-6}$ ;  $J$  4 Hz ( $\text{Si-H}$ ); singulet à  $4.3 \times 10^{-6}$ , déplacé par  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\text{OH}$ ); massifs à  $3.5 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); à  $1.5 \times 10^{-6}$  et  $0.9 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); doublet à  $0.30 \times 10^{-6}$ ,  $J$  4 Hz ( $\text{Me-Si}$ ). Cet hydrure, pur ou en solution dans  $\text{CCl}_4$ , perd spontanément  $\text{H}_2$  à 20°C et redonne le cycle Xb. Le chauffage et le Ni de Raney accélèrent la déshydrocondensation. On distille 2.30 g de liquide déshydrocondensé et isole 1.71 g de monomère Xb. Eb. 74°C/0.4 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5222 (Trouvé: C, 69.41; H, 8.33.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OSi}$  calc.: C, 68.69, H, 8.38%). Spectre IR: ensemble de 6 bandes pures à 1020, 1053, 1083, 1120, 1140 et 1170  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massif à  $7.5 \times 10^{-6}$  (Ph); triplet déformé à  $3.9 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiOCH}_2$ ); massifs à  $1.6 \times 10^{-6}$  et  $0.9 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); singulet à  $0.30 \times 10^{-6}$  ( $\text{MeSi}$ ). Les formes polymères donnent en IR des bandes élargies entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  et en RMN des signaux  $\text{SiOCH}_2$  déplacés vers les champs forts ( $3.6 \times 10^{-6}$ ).



### *Oxa-1 diphényl-2,2 sila-2 cyclohexane (Xc)*

La réaction entre 0.3 g Na et 0.75 g d'alcool VIc est totale après un chauffage de 6 h à 100°C. La solution pentanique du liquide ainsi obtenu est lavée à l'eau puis évaporée. On obtient un liquide incolore (0.60 g), identifié par l'ensemble de ses propriétés au monomère Xc décrit par ailleurs [9]. Spectre IR: bandes fines à 1020, 1050, 1080, 1125, épaulement à 1120, 1140, 1170  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs à  $7.4 \times 10^{-6}$  ( $\text{Ph}_2$ ), à  $4.0 \times 10^{-6}$  ( $\text{OCH}_2$ ); à  $1.7 \times 10^{-6}$  et  $1.1 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  dans  $\text{Et}_2\text{O}$  du cycle Xc conduit à l'hydrure XIc. Spectre IR:  $\nu(\text{OH ass.})$  à 3300  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{SiH})$  à 2130  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre RMN: massifs à  $7.4 \times 10^{-6}$  ( $\text{Ph}_2$ ); triplet à  $4.8 \times 10^{-6}$  ( $\text{SiH}$ ); massifs à  $3.4 \times 10^{-6}$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) dont on déplace le signal dû a OH par  $\text{D}_2\text{O}$ ; entre  $0.8\text{--}1.8 \times 10^{-6}$  ( $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). L'hydrure XIc redonne lentement à 20°C en présence du Ni de Raney, le cycle Xc.

### Bibliographie

- 1 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 147.
- 2 G. Manuel, P. Mazerolles et G. Cauquy, *Syn. Inorg. Metal-org. Chem.* 4 (1974) 133.
- 3 G. Manuel, P. Mazerolles et J.M. Darbon, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) C7.
- 4 H.C. Brown et Z. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2544.
- 5 G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 5.
- 6 W.H. Knoth et R.V. Lindsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4106.
- 7 G. Rossmly et G. Koerner, *Makromol. Chem.*, 73 (1964) 85.
- 8 V.F. Mironov, V.L. Kozlikov et N.S. Fedotov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 966.
- 9 R.P. Anderson, *U.S. Pat.* 3.082.219, 1963.
- 10 R. Corriu, A. Kpoton, J. Barrau et J. Satgé, 114 (1976) 21.
- 11 A.G. Brook, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 77.
- 12 R. Corriu et J. Masse, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 266 (1968) 1709.
- 13 G. Koerner et G. Rossmly, *Makromol. Chem.* 102 (1967) 146.
- 14 V.F. Mironov, N.S. Fedotov, V.L. Kozlikov, *Khim. Geterotsikl., Soedin.*, 2 (1968) 354.