

## SILYLATION D'HYDROCARBURES MONO-AROMATIQUES MONO- OU DISUBSTITUES

MICHEL LAGUERRE, JACQUES DUNOGUES, RAYMOND CALAS et  
 NORBERT DUFFAUT

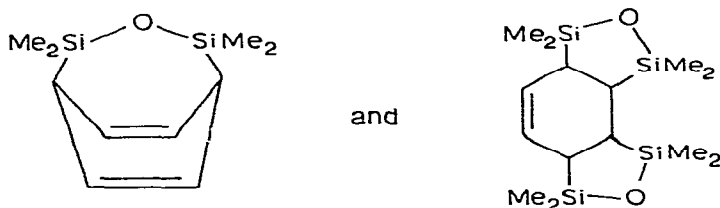
*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No. 35, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 10 décembre 1975)

### Summary

In the presence of lithium and in tetrahydrofuran as solvent, trimethylchlorosilane reacts at 0–10°C, in an inert atmosphere, with monoaromatic mono- or disubstituted hydrocarbons, to give the corresponding 1,4-disilyl derivatives. In the case of *ortho*-xylene and cumene, disilylation is accompanied by tetrasilylation, whereas phenyltrimethylsilane can lead to the tetrasilylated derivative in quantitative yields.

1,3-Dichlorotetramethyldisiloxane reacts with benzene to give:

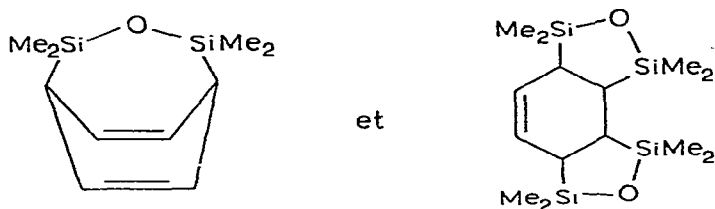


Most of the products described are new compounds.

### Résumé

En présence de lithium et au sein du tétrahydrofuranne (THF), le triméthylchlorosilane réagit à 0–10°C, sous atmosphère d'azote, avec les hydrocarbures aromatiques mononucléaires, mono- ou disubstitués donnant le produit d'addition en -1,4 de deux groupes triméthylsilyles. Dans le cas de l'*ortho*-xylène et du cumène, la disilylation s'accompagne de tétrasilylation, alors que le phényltriméthylsilane donne quantitativement le dérivé de tétrasilylation.

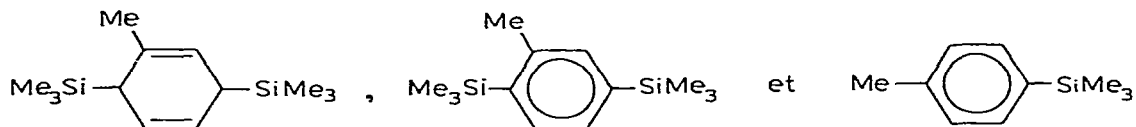
Le dichloro-1,3 tétraméthyl disiloxane réagit avec le benzène pour conduire aux deux dérivés suivants: (la plupart des dérivés synthétisés sont nouveaux):



## Introduction

La silylation d'hydrocarbures aromatiques dont le noyau est conjugué avec un autre groupe (aromatique, éthylénique ou acétylénique) est aujourd'hui bien connue. Par contre, la silylation d'hydrocarbures monoaromatiques, non substitués ou alkylsubstitués, par les chlorosilanes en présence de métaux alcalins, réalisée pour la première fois par Weyenberg et Toporcer [1] dans le cas du benzène n'a par la suite donné lieu qu'à quelques travaux [2-5], dont certains ont été réalisés dans notre laboratoire [3,4].

Ainsi, la synthèse du *p*-bis(triméthylsilyl)cyclohexadiène-1,4 (I) par action de  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  n'avait été réalisée qu'avec un rendement de 34% malgré un temps de réaction de 8 jours à température ambiante [1]. Dans une étude, effectuée au laboratoire, de synthèse du cyclohexadiène-1,4 à partir du benzène par voie organosilicique, le rendement en I avait été amené à 60% [4]. Malheureusement, cette réaction n'était alors pas généralisable. Weyenberg et Toporcer avaient bien tenté de l'appliquer au toluène et l'anisole [1], mais les dérivés silylés obtenus n'étaient pas décrits: en fait, dans le cas du toluène, la réaction reprise au laboratoire dans les conditions de ces auteurs conduisait à un mélange de:



avec un rendement global d'environ 30% [6]. Par la suite nous avons mis au point une méthode de C-silylation directe des composés fonctionnels au moyen du système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  [7] et montré qu'en opérant à plus basse température (0-10°C) et dans des conditions de dilution appropriées, le rendement et la vitesse des réactions étaient considérablement augmentés: ainsi, la synthèse de I à partir du benzène peut être réalisée avec un rendement de 85% en 5 heures dans ces nouvelles conditions opératoires, qui permettent l'extension avec de bons rendements de cette méthode de silylation aux autres hydrocarbures monoaromatiques: c'est cette généralisation qui constitue l'objet de cette Note.

Divers hydrocarbures monoaromatiques ont été étudiés: benzène, toluène, *ortho*-, *mé*ta- et *para*-xylènes, cumène, pseudo-cumène, *para*-cymène, mésitylène, ainsi qu'un hydrocarbure silicié, le phényltriméthylsilane.

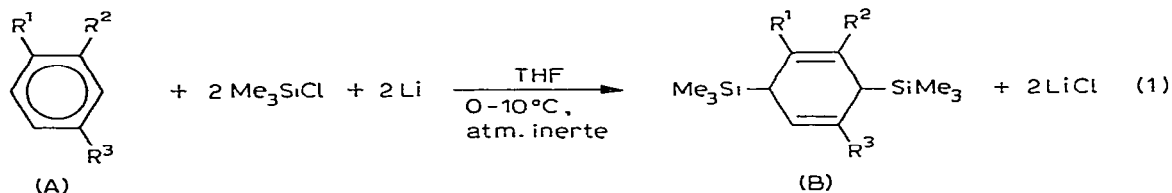
Dans le cas particulier du benzène, nous avons aussi utilisé  $\text{ClMe}_2\text{Si-O-SiMe}_2\text{-Cl}$ , comme agent de silylation ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  n'a pas donné de silylation dans ce cas).

Enfin, mais seulement à titre indicatif, nous avons étudié la persilylation de deux hydrocarbures polynucléaires, le fluorène et l'indène.

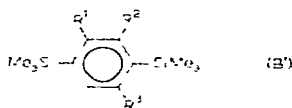
## Résultats et discussion

### Hydrocarbures mono-aromatiques, non-, mono- ou polyalkylsubstitués

A l'exception du mésitylène les hydrocarbures étudiés peuvent être représentés par la formule A (où R = H ou un groupe alkyle \*) et réagissent selon l'éq. 1.



En fait la réaction est plus complexe et s'accompagne de la formation de  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  qui peut apparaître en quantité très importante lorsque l'encombrement stérique est élevé, et de  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ . Enfin, de façon générale, les dérivés de structure B sont facilement aromatisables. L'aromatisation conduit généralement aux dérivés B' mais cette réaction peut être accompagnée de désilylation. L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 1.



Le Tableau 1 appelle les remarques suivantes:

(a) Les dérivés de structure B sont constitués de plusieurs isomères dont la plupart ont été mis en évidence par CPV. Leur étude systématique n'a pas été entreprise mais signalons que, dans le cas de I, les deux isomères *cis* et *trans* sont formés dans la proportion d'environ 1 à 3, l'attribution ayant été effectuée par référence aux travaux de Eaborn, Jackson et Pearce [5] (étude par CPV et RMN). L'isomère le moins abondant disparaît le plus rapidement lorsque le produit est en contact avec l'air (il donne, en particulier, le dérivé aromatique correspondant).

Dans les conditions où nous avons opéré nous avons pu, sauf dans le cas de II, mettre en évidence les différents isomères. Dans certains cas, le nombre d'isomères trouvé est supérieur au nombre d'isomères géométriques possibles (ex. pour VI, on trouve, en CPV, trois pics de masse molaire 252 dans les proportions respectives 4 : 64 : 32, au lieu de deux théoriquement attendus) ce qui indique la présence d'isomères de position.

(b) L'aromatisation de ces dérivés de silylation par barbotage d'air au reflux du cyclohexane ou simple abandon à l'air est quantitative dans tous les cas sauf pour V où elle est longue et incomplète, une autre réaction se produisant (voir plus loin), et peut s'accompagner de désilylation. Ainsi I, II, III peuvent donner quasi-quantitativement Ia, IIa et IIIa, la désilylation pouvant être très limitée.

Toutefois la mono-désilylation a pu être mise en évidence dans la plupart des

\* Lorsque  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  sont tous trois des groupes alkyles, la silylation ne s'effectue qu'avec de très faibles rendements dans nos conditions opératoires.

TABLEAU 1

SILYLATION D'HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ 

Hydrocarbure de départ A	Dérivé de structure B Désignation (Rdt. (%)) <sup>a</sup>	Dérivé de structure B' Désignation (Rdt. (%))	Autres produits formés (Rdt. (%))
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (benzène)	I (85)	Ia (1-2)	
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (toluène)	II (67)	IIa (4)	
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H}$ (ortho-xylène)	III (30)	IIIa (5)	 (IV (30))
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ (méta-xylène)	V (75-80)	Va (traces) <sup>b</sup>	 (Vb) <sup>c</sup>
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Me}$ (para-xylène)	VI (70-75)	VIa (10)	 (VIb) <sup>d</sup>
$\text{R}^1 = i\text{-Pr}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (cumène)	VII (50)	VIIa (traces)	 (VIII (30))
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = i\text{-Pr}$ (para-cymène)	IX (non déterminé)	IXa (15)	
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ (pseudo-cumène)	X (5)		

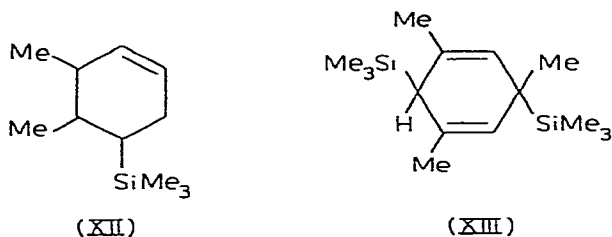
<sup>a</sup> Le rendement indiqué ici est celui que l'on obtient en limitant le plus possible l'aromatisation. <sup>b</sup> Il s'en forme 5 à 10% lors de la recristallisation de V. <sup>c</sup> Formé lors de la recristallisation de V. <sup>d</sup> Il se forme lors de l'aromatisation.

cas, le silicium qui s'élimine étant vraisemblablement celui qui est stériquement le plus gêné. Cette mono-désilylation peut atteindre 30% dans le cas du *mé*ta-xylène, le pourcentage dépendant des conditions opératoires, et a permis l'obtention de Vb et VIb notamment. L'aromatisation dans la plupart des cas est facile;

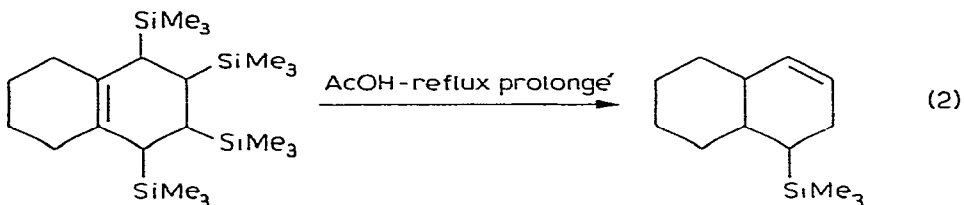
elle est favorisée puisque l'hydrogène en position allylique s'élimine aisément en raison de la présence du silicium, et il se forme de l'eau oxygénée. L'élimination de  $\text{Me}_3\text{Si}$  au lieu de H selon le même processus expliquerait la désilylation.

(c) Par exposition à l'air et à la lumière, V, mis en solution toluénique, subit une oxydation. A côté des dérivés Va et Vb provenant de l'aromatisation (avec désilylation pour Vb), nous isolons un composé à fonction peroxyde mise en évidence par traitement par KI en solution acétique (libération d'iode). Ce dérivé (XI) n'a pu être identifié avec certitude, mais il semble que la peroxydation s'accompagne d'une transposition sigmatropique de l'un des groupes silyles. Ce type de transposition était déjà connu [8,9], même en série linéaire [10], mais à température très élevée dans ce dernier cas. On peut penser qu'elle est favorisée ici par des considérations stériques.

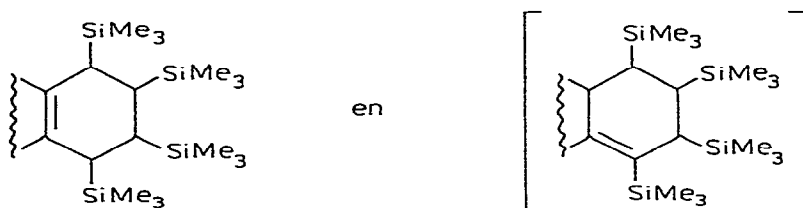
(d) L'*ortho*-xylène conduit, comme cela avait précédemment été observé avec la tétraline [3], à un mélange de dérivés di- et tétrasilylés en proportions molaires à peu près équivalentes et s'expliquant selon le même processus que celui retenu pour la tétraline. De même la désilylation du composé tétrasilylé IV par chauffage au reflux d'un excès d'acide acétique donne un produit monosilylé XII,



pour lequel trois isomères ont été séparés par CPV (proportions 6 : 51 : 43). Ceci apporte la confirmation du résultat totalement inattendu observé avec le dérivé de tétrasilylation de la tétraline [3] (éq. 2).



La seule explication trouvée jusqu'ici pour interpréter cette réaction consiste en une isomérisation de



qui subirait ensuite la désilylation\* ainsi que nous l'avons précisé [3].

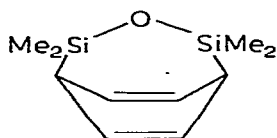
\* La désilylation s'effectue généralement avec transposition allylique.

En ce qui concerne les autres essais signalons que le triméthyl-1,2,3 et le tétraméthyl-1,2,4,5 benzènes ne réagissent pratiquement pas sur le système  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$  alors que le mésitylène réagit faiblement, 5% de XIII ayant été isolés. Signalons que l'on obtient alors l'hexaméthylidisilane (accompagné d'hexaméthylidisiloxane) avec d'excellents rendements. Ceci n'est pas surprenant puisque, dans le THF, le lithium réagit sur le triméthylchlorosilane pour donner  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  ainsi que l'ont montré Gilman et al. [11]. Nous avons d'ailleurs vérifié au Laboratoire qu'en l'absence d'hydrocarbure aromatique le rendement en  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  est excellent, lorsqu'on se place dans les conditions opératoires permettant la silylation.

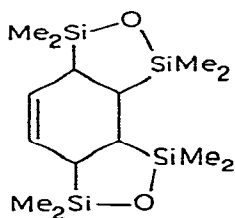
N.B.: Rappelons ici, sans insister, puisque l'interprétation a été précédemment développée [3,6,7], que le processus de silylation retenu, proposé en premier lieu par Weyenberg et Toporcer [1] et passant par la formation d'anions-radicaux (même l'anion-radical dérivé du benzène est connu [12,13]), permet d'interpréter nos réactions de silylation.

#### Silylation du benzène par $\text{ClMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$ et $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$

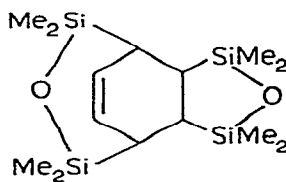
Avec  $\text{ClMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$  deux composés ont été obtenus: XIV, déjà connu [1] mais synthétisé par une autre voie (rdt. 15%) et un dérivé tétrasilicié (rdt. 30%) dont la RMN permet d'envisager deux structures XV et XV'.



(XIV)



(XV)



(XV')

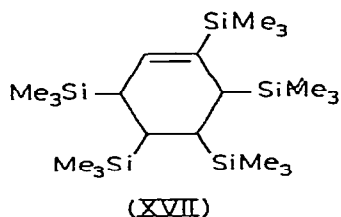
Comme XIV, XV' devrait posséder une bande d'absorption intense ( $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  à  $1030\text{ cm}^{-1}$ ). L'absence de cette bande nous fait exclure XV'; la présence de la bande intense à  $930\text{ cm}^{-1}$  existant dans les disila-1,3 oxa-2 cyclopentanes [14,15] permet de retenir la structure XV\*.

\* Ceci a été confirmé par spectrométrie Raman.

Notons que la réaction s'accompagne de la formation de produits non identifiés et de polymères. Avec  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  nous avons tenté d'obtenir le composé bicyclique  $\text{C}_6\text{H}_6\text{SiMe}_2$  mais, même à  $-10^\circ\text{C}$ , l'on synthétise dans ces conditions  $(\text{Me}_2\text{Si})_6$  (XVI) avec un rendement de 80–90%, ce qui par ailleurs apporte une légère amélioration à la méthode de Gilman et Tomasi [16] puisque, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un catalyseur (du type  $\text{Ph}_3\text{SiLi}$ ), le rendement est supérieur à celui que ces auteurs avaient obtenu (67%).

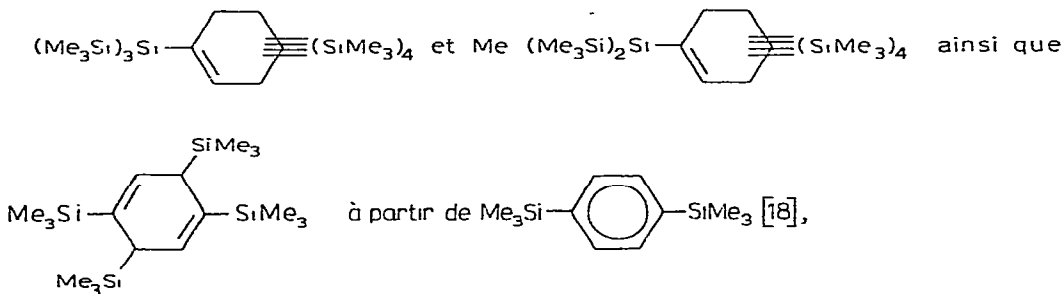
#### Silylation du phényltriméthylsilane

Le système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  réagit vigoureusement à  $0-10^\circ\text{C}$  sur le phényltriméthylsilane pour conduire au dérivé pentasilicié, XVII, avec un rendement quasi-quantitatif.



La CPV et la RMN indiquent que XVII paraît constitué de deux isomères formés en quantités à peu près identiques.

Cette réaction est à rapprocher de la tétrasilylation observée avec le cumène. Signalons que la tétrasilylation du noyau des phénylsilanes aromatiques mono-nucléaires avait déjà été réalisée par Gilman et al. [17], qui, à partir de  $\text{PhSiCl}_3$  et  $\text{MePhSiCl}_2$  avaient obtenu respectivement, par silylation:



et par la Dow Corning Corp. qui avait réalisé une tétrasilylation dans le cas particulier du *t*-butylbenzène [19].

#### Silylation du fluorène et de l'indène

Nous n'avons pas développé cette étude puisque la silylation des hydrocarbures aromatiques polynucléaires a fait l'objet de très nombreux travaux, mais simplement en vue de tester l'efficacité à  $0-10^\circ\text{C}$  du système  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$  comme agent de silylation et nous avons mis en évidence: (a) dans le cas du fluorène un composé heptasilicié  $\text{C}_{13}\text{H}_9 \cdot 7\text{SiMe}_3$  (XVIII) résultant de la substitution d'un hydrogène benzylique par un groupe  $\text{SiMe}_3$  et de l'addition de 6 groupes silyles, (b) dans le cas de l'indène un dérivé pentasilicié  $\text{C}_9\text{H}_7 \cdot 5\text{SiMe}_3$  (XIX)

résultant de la substitution d'un hydrogène benzylique et de l'addition de 4 groupes silyles. La structure exacte de ces dérivés nécessiterait une étude aux rayons X.

Signalons que par silylation de dérivés polymétallés d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires, Halasa avait observé, mais seulement en spectrométrie de masse, une heptasubstitution du fluorène conduisant à  $C_{13}H_3 \cdot 7SiMe_3$  et une pentasubstitution de l'indène conduisant à  $C_9H_3 \cdot 5SiMe_3$  [20] mais pas de réaction d'addition: le système  $n-BuLi/Me_3SiCl$  (1 : 2) ne peut donc être comparé au système  $Me_3SiCl/Li/THF$  quant au résultat final.

## Conclusion

Ce travail confirme l'efficacité du système  $Me_3SiCl/Li/THF$  comme agent de silylation des dérivés aromatiques mononucléaires alkyl- ou silylsubstitués; les réactions observées, soit la disilylation, soit la tétrasilylation, ouvrent la voie à des familles nouvelles de composés organosiliciés.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons déduire que la disilylation a lieu dans de bonnes conditions avec le benzène et les hydrocarbures monoaromatiques mono-, ou bien *m*- ou *p*-disubstitués lorsque le substituant n'est pas trop encombrant; la tétrasilylation apparaît lorsque l'effet donneur du ou des groupements est suffisant et lorsque cette tétrasilylation n'est pas stériquement trop défavorisée, ce qui est le cas pour les dérivés *ortho*-disubstitués. Nous pensons également que la transposition observée dans le cas du dérivé disilicé du *méta*-xylène peut avoir lieu pour des raisons stériques. De plus, l'utilisation de  $Cl_2SiMe_2-OSiMe_2Cl$  nous a permis de mettre en évidence l'aptitude de ce chlorosilane à donner des enchaînements siloxaniques cycliques.

Enfin nous étudions actuellement les conditions amenant la désilylation avec de bons rendements, ce qui permettrait de valoriser les résultats obtenus dans le cadre de la réduction partielle du noyau aromatique.

## Partie expérimentale

### Appareillage

Il est constitué d'un ballon de Grignard de 500 ml à 4 tubulures, muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium. Le réacteur est en outre équipé de façon à travailler sous atmosphère d'azote.

### Réactions de disilylation

A une suspension de 2 g (0.3 mol, excès de 50%) de lithium finement granulé dans 150 ml de THF déperoxydé anhydre et 40 g de  $Me_3SiCl$  fraîchement distillé on ajoute, goutte à goutte, avec agitation, 0.1 mol d'hydrocarbure à silyler en refroidissant, de telle manière que le milieu réactionnel soit maintenu vers 5°C. L'addition terminée l'agitation est poursuivie généralement pendant 5 à 8 heures, en maintenant la température à 5–10°C. Signalons que le milieu reste limpide, assez longtemps avant que  $LiCl$  ne commence à précipiter. La réaction terminée on ajoute vers 0°C, avec agitation, 100 ml de pentane sec;  $Li$  restant et  $LiCl$  sont filtrés et le filtrat évaporé sous le vide de la trompe à eau sans chauffer. Dans le



TABLEAU 2  
POINT DE FUSION OU D'EBULLITION DES HYDROCARBURES SILICIÉS OBTENUS

Hydrocarbure de départ	Durée de la réaction (h)	Point de fusion ou point d'ébullition des produits	
		Avant aromatisation	Après aromatisation
Benzène	5	I F 51°C (EtOH)	Ia F 98°C (EtOH)
Toluène	8-10	II Eb 95-97°C/2.5 mm Hg	IIa Eb 70-72°C/0.12 mm Hg
<i>ortho</i> -Xylène	10	III Eb 81-84°C/0.4 mm Hg	
<i>mé</i> ta-Xylène	6-7	IV F 123°C (EtOH) V F 61°C (EtOH)	XI F 108°C Va et Vb non isolés.
<i>para</i> -Xylène	8-10	VI Eb 76°C/0.2 mm Hg	(VIa) F 69°C (EtOH) (Lit. [21] 71°C (EtOH))
Cumène	6-8	VII VIII	
<i>para</i> -Cymène	24	IX non isolé	IXa F 57°C Eb 112°C/2.5 mm Hg
Pseudo-cumène	10	X identifié par RMN	
Mésitylène	10	XIII identifié par RMN	
Phényltriméthylsilane	6	XVII F 111°C (EtOH)	
Fluorène	24	Identifié par spectrométrie de masse. Cristaux jaunes: F 260°C	
Indène	24	Identifié par CPV et RMN	
Benzène + ClMe <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>2</sub> Cl	10	XIV F 71°C (subl.) [1] XV F 63°C (EtOH); Eb 96°C/0.2 mm Hg)	

cas (le plus fréquent) où LiCl précipite à nouveau, une deuxième extraction avec 50 ml de pentane achève la précipitation de LiCl, qui est filtré. On évapore à nouveau puis le produit attendu est séparé par distillation ou cristallisation si le produit est solide, (ou distillé puis recristallisé). En général le produit brut est déjà suffisamment pur pour être utilisé tel quel, la purification ultérieure entraînant des pertes par aromatisation.

#### Tétra-, penta- ou heptasilylation

On respecte le même mode opératoire mais on utilise 0.05 mol d'hydrocarbure

TABLEAU 3  
QUELQUES CARACTERISTIQUES IR DES PRODUITS SYNTHETISES <sup>a</sup>

I	$\nu(\text{C}=\text{C}) \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$	VI $\nu(\text{C}=\text{C}) \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$
Ia	Bandes d'absorption notamment 1420 et 1100 $\text{cm}^{-1}$ que l'on retrouve dans les produits ayant l'enchaînement Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	XIV $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$
II	$\nu(\text{C}=\text{C}) \sim 1615 \text{ cm}^{-1}$	XV $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) \sim 930 \text{ cm}^{-1}$
IIa	Bandes d'absorption notamment à 1440 et 1100 $\text{cm}^{-1}$	XVII $\nu(\text{C}=\text{C}) 1600 \text{ cm}^{-1}$

<sup>a</sup> Tous les produits possédant des groupes SiMe<sub>3</sub> possèdent les bandes d'absorption vers 1250, 840 et 750  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques.

(au lieu de 0.1 mol) pour la tétrasilylation, les quantités des autres composants restant inchangées. Dans le cas particulier de l'indène et du fluorène on utilise 1/25e et 1/35e mol respectivement de ces deux hydrocarbures en vue de réaliser la pentasilylation dans un cas et l'heptasilylation dans l'autre.

Ce mode opératoire est général et dans les Tableaux 2, 3 et 4 nous indiquerons

TABLEAU 4  
CARACTERISTIQUES RMN DES PRODUITS SYNTHETISES

$\delta$  (ppm), solvant  $\text{CCl}_4$ , ref int.  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\delta$  7.24) ou  $\text{HClCl}_3$  ( $\delta$  7.27); s, singulet; d, doublet; m, multiplet ou massif (dans ce cas on indique soit les limites, soit la position où est centré le massif)

Composés	Caractéristiques RMN
I	1s (18H) à 0 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1m (2H) entre 2.02 et 2.26 ( $\text{>CH-Si}\equiv$ ); 1m (4H) entre 5.27 et 5.52 (H éthyléniques)
Ia	1s (18H) à 0.24 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1s (4H) à 7.40 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ )
II	2s (9H et 9H) à 0.025 et 0.8 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1m (3H) à 1.65 ( $\text{Me}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ ); 1m (2H) à 2.12 ( $\text{=Si}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (1H) à 5.08 ppm (H éthylénique)
IIa	2s (9H et 9H) à 0.385 et 0.45 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1s (2H) à 2.60 ( $\text{Me}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1m (3H) entre 6.83 et 7.42 ( $-\text{C}_6\text{H}_3-$ )
III	Le spectre RMN, très complexe, indique la présence de stéréoisomères et d'isomères de position.
IV	2s (18H et 18H) à -0.14 et 0 (4SiMe <sub>3</sub> ); 1m (2H) à 1.14 ( $\text{=Si}-\text{CH}-\text{CH}-\text{Si}\equiv$ ); 1m (2H) à 1.53 ( $\text{2=Si}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (6H) à 1.59 ( $\text{Me}-\text{C}=\text{C}-\text{Me}$ )
V	2s (9H et 9H) à 0 et 0.08 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1m (6H) à 1.72 ( $\text{2 Me}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (3H) à 1.98 ( $\text{2-Si}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (2H) à 5.12 (H éthyléniques)
Va	2s (9H et 9H) à 0.19 et 0.29 (SiMe <sub>3</sub> ); 1s (6H) à 2.35 ( $\text{2 Me}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1m (2H) à 6.87 ( $-\text{C}_6\text{H}_2-$ )
Vb	1s (9H) à 0.13 (SiMe <sub>3</sub> ); 1s (6H) à 2.20 ( $\text{2Me}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1m (3H) à 7.0 ( $-\text{C}_6\text{H}_3-$ )
VI	1s (18H) à 0.07 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1m (6H) à 1.66 ( $\text{2Me}-\text{C}=\text{C}-$ ); 1m (2H) entre 2.08 et 2.30 ( $\text{2-CH-C}=\text{C}-$ ); 1m (2H) entre 5.01 et 5.20 (H éthyléniques)
VIIa	1s (18H) à 0.31 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1s (6H) à 2.36 ( $\text{2Me}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1s (2H) à 7.04 ( $-\text{C}_6\text{H}_2-$ )
VII	Le composé n'a pas été isolé à l'état pur; il possède notamment 1m (18H) à 0.09 correspondant aux protons des 2 groupes SiMe <sub>3</sub> du dérivé disilicié
VIIa	2s (9H et 9H) à 0.34 et 0.40 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1d (6H) à 1.30 et 1.40 ( $\text{>CMe}_2$ ); 1m (1H) à 3.18 ( $\text{>CH}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1m (3H) entre 7.24 et 7.45 (H aromatiques)
VIII	1m (36H) à 0.17 (4SiMe <sub>3</sub> ); 1m (6H) à 1.15 ( $\text{Me}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{H}$ ); 1m (1H) très aplati centré vers 2.1-2.2 (H porté par le carbone tertiaire du groupe i-Pr); 1m (1H) à 5.47 (H éthylénique)
IXa	1s (18H) à 0.46 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1d (6H) à 1.34 et 1.46 ( $\text{Me}_2\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1s (3H) à 2.52 ( $\text{Me}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 1m (1H) à 3.20 ( $\text{>CH}-\text{C}_{\text{AR}}$ ); 2s (1H et 1H) à 7.17 et 7.38 (H aromatiques)
X	Non séparé
XI <sup>a</sup>	2s (9H et 9H) à 0.12 et 0.19 (2SiMe <sub>3</sub> ); 2s (3H et 3H) à 1.43 et 1.57 (Me non liés au silicium); 2d (1H et 1H) à 1.77 et 4.63, 1q (1H) à 6.18 et 1s (1H échangeable à D <sub>2</sub> O) à 9.45
XII	1m (9H) vers -0.11 (SiMe <sub>3</sub> , présence d'isomères); 1m (7H) à 0.84 ( $\text{2Me}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ et $\text{=Si}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (4H) entre 1.50 et 2.40 ( $\text{2Me}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-$ et $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (2H) à 5.49 (H éthyléniques)
XIII	1m (18H) à 0.11 (2SiMe <sub>3</sub> ); 1s (3H) à 1.07 ( $\text{Si}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{Me}$ ); 1s (6H) à 1.70 ( $\text{2Me}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (1H) vers 2.30 ( $\text{=Si}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (2H) à 5.04 (H éthyléniques)
XIV	1s (12H) à 0.8 (2SiMe <sub>2</sub> ); 1m (2H) à 2.20 ( $\text{2=Si}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}-$ ); 1m (4H) à 5.82 (H éthyléniques)
XV	1s (24H) à 0.22 (4SiMe <sub>2</sub> ); 1m (2H) entre 1.34 et 1.54 ( $\text{>CH-Si}\equiv$ ); 1m (2H) à 1.70 ( $\text{2 Si}-\overset{\text{C}}{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ ); 1m (2H) à 5.68 (H éthyléniques)
XVI	Composé déjà décrit par Gilman et Tomasi [16]
XVII	1m (45H) à 0.13 (5SiMe <sub>3</sub> ); 1m (4H) entre 1.03 et 2.24 ( $\text{4 >CH-Si}\equiv$ ); 1m (1H) entre 6.88 et 7.17 (H éthylénique) (2 isomères en CPV)

<sup>a</sup> En irradiant de façon adéquate nous avons établi que les 2H situés à 1.77 et 4.63 ppm sont couplés avec celui situé à 6.18 ppm. En outre par RMN du carbone-13, nous avons établi que le produit était mono-éthylénique. Néanmoins la structure n'a pu être établie avec certitude.

les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus.

Les dérivés persiliciés de l'indène et du fluorène ont été identifiés par voie physico-chimique (notamment la RMN et la spectrométrie de masse), mais n'ont pas été préparés à l'état pur.

## Remerciements

Nous tenons à remercier Mme A. Marchand. (Laboratoire de Chimie organique et des composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France) qui a enregistré et interprété les spectres IR et Raman de nos dérivés silacycliques et étudié le déplacement de la bande  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  par effet de solvant.

## Bibliographie

- 1 D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 2843.
- 2 H. Normant et T. Cuvigny, *Organometal. Chem. Synth.* **1** (1971) 223.
- 3 R. Calas, J. Dunogués, J.P. Pillot et N. Ardoïn, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1973) 211.
- 4 J. Dunogués, R. Calas et N. Ardoïn, *J. Organometal. Chem.*, **43** (1972) 127.
- 5 C. Eaborn, R.A. Jackson et R. Pearce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1974) 2055.
- 6 J. Dunogués, Thèse Bordeaux (1973).
- 7 J. Dunogués, A. Ekouya, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) 151. J.P. Picard, A. Ekouya, J. Dunogués, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 51.
- 8 B. Larrabee, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 313 et références citées.
- 9 Yu.A. Ustynyuk, Yu.N. Luzikov, V.I. Mstislavsky, A.A. Azizov et I.M. Pribytkova, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) 335.
- 10 J. Slutsky et M. Kwart, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3658.  
H. Kwart et J. Slutsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2515.  
J. Slutsky et H. Kwart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8678.
- 11 H. Gilman, K. Shiina, D. Aoki, B.J. Gaj, D. Wittenberg et T. Brennan, *J. Organometal. Chem.*, **13** (1968) 323.
- 12 P. Wormington et J.R. Bolton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7** (1968) 954.
- 13 K.W. Bödderer, G. Lang et W. Schindewolf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7** (1968) 954.
- 14 N.A. Chumaevskii, 2e intern. symp. sur la chimie des composés organiques du Silicium, Bordeaux (1968) Abstr. p. 41.
- 15 A. Marchand et A. Millan, A. Millan, D.E.S. Sciences-Physiques, Bordeaux 1974.
- 16 H. Gilman et R.A. Tomasi, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 1651.
- 17 H. Gilman, R.L. Harrell, C.L. Smith et K. Shiina, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 387.
- 18 T. Brennan et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 291.
- 19 Dow Corning Corp., *Brit. Pat.* 988.320 (1965).
- 20 A.F. Halasa, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 369.
- 21 H. Hopff, J.M. Deuber, P. Gallegra et A. Said, *Helv. Chim. Acta*, (1971) 117.