

## SYNTHÈSE DU DIMÉTHYL-1,1 SILOLE \*

ANDRE LAPORTERIE, JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES et  
HAFIDA ILOUGHMANE

*Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. 829 du C.N.R.S., Université Paul Sabatier, 118  
route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 23 février 1981)

### Summary

The first synthesis of a monomeric C-unsubstituted silole is described. Photo-oxygenation of 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-3-ene leads to an allylic hydroperoxide with a shifted carbon-carbon double bond (ene reaction) which, upon treatment with a reducing agent ( $\text{NaBH}_4$ ) gives 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-4-ene-3-ol. Catalytic vacuum-flow dehydration of this alcohol gives monomeric 1,1-dimethylsilole, which is characterized by its PMR spectrum at room temperature and by its Diels-Alder adducts.

### Résumé

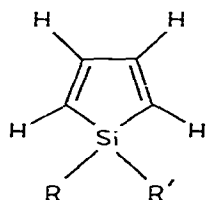
La première synthèse d'un silole C-non-substitué monomère est décrite. La réaction de photo-oxygénation du diméthyl-1,1 silacyclopentène-3 conduit à un hydroperoxyde allylique avec migration de la double liaison carbone-carbone (ène réaction) qui, traité par un agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ), donne le diméthyl-1,1 silacyclopentène-4-ol-3. La déshydratation catalytique sous vide de cet alcool donne le diméthyl-1,1 silole monomère, caractérisé par son spectre de résonance magnétique protonique à température ambiante et par ses adduits de Diels-Alder.

---

La synthèse des dérivés C-phénylés du silole (ou silacyclopentadiène) a été largement étudiée au cours des vingt dernières années [3–11]. Par contre, celle des siloles C-non substitués (I–III) a fait l'objet de plusieurs tentatives [12–14] qui n'ont jamais pu être reproduites [15,16].

---

\* Communications préliminaires voir références 1, 2.



(I,  $R = R' = H$  ;

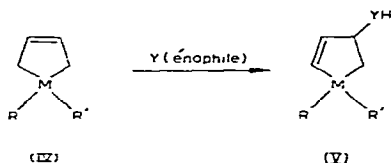
II,  $R = Me, R' = H$  ;

III,  $R = R' = Me$ )

La formation du silole lui-même (I) a été envisagée par interaction de jets atomiques  $^{31}\text{Si}$  avec le butadiène [17,18], mais il ne nous semble pas que l'identification chimique proposée soit déterminante. Barton et Burns [16], par thermolyse à  $820^\circ\text{C}$  du méthyl-1 allyl-1 silacyclopentène-3 ont aussi envisagé la formation d'un silole (II), et l'ont effectivement caractérisé par ses adduits de Diels—Alder, en particulier son dimère.

Par conséquent, la préparation d'un silole C-non-substitué monomère et sa caractérisation spectrométrique semblent encore aujourd'hui constituer une gageure.

Nous avons rapporté en 1974 les premiers résultats concernant l'ène réaction appliquée aux composés allyliques du silicium et du germanium [19], et développé cette méthode de synthèse en mettant en jeu soit des "ènes" organométalliques, soit des énophiles organométalliques [20—23]. La possibilité de passer d'un groupement M-allyle à un groupement M-vinyle est particulièrement intéressante en série cyclique. Nous avons ainsi obtenu de nombreux  $\alpha$ -méta-cyclopentènes (V) [19—23]:



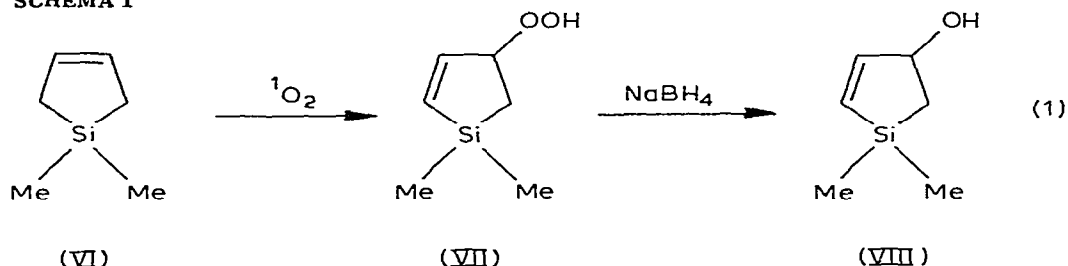
(M = Si, Ge; R, R': groupes alkyles ou aryles; Y: formol, benzyne, anhydride maléique, azodicarboxylate d'éthyle, phényltriazolinedione, N-sulfinylbenzène-sulfonamide, vinyltrichlorosilane, vinyltriéthoxysilane, vinyltrichlorogermane).

L'oxygène singulet est un bon énophile [24]. La photo-oxygénation d'un alcène présentant un hydrogène allylique conduit à un hydroperoxyde qui, réduit, fournit un alcool  $\beta$ -éthylénique. En ce qui concerne la chimie organosilicique, les premiers résultats se rapportent à l'action de  $^1\text{O}_2$  sur certains énoxy-silanes [25—27] et vinylsilanes [28]. Aucune réaction de photo-oxygénation d'allylsilanes ne semble mentionnée dans la littérature. En 1979, Rafikov et coll. [29,30] ont réalisé une oxydation chimique en phase liquide de divers alkénylsilanes parmi lesquels le diéthyl-1,1 (ou diphenyl-1,1) silacyclopentène-3. Ces auteurs ont obtenu les alcools attendus avec un très faible rendement.

## Résultats

La photo-oxygénation du diméthyl-1,1 silacyclopentène-3 (VI) est effectuée à  $20^\circ\text{C}$  à l'aide d'un générateur d'oxygène singulet, en utilisant le méthanol

SCHEMA 1

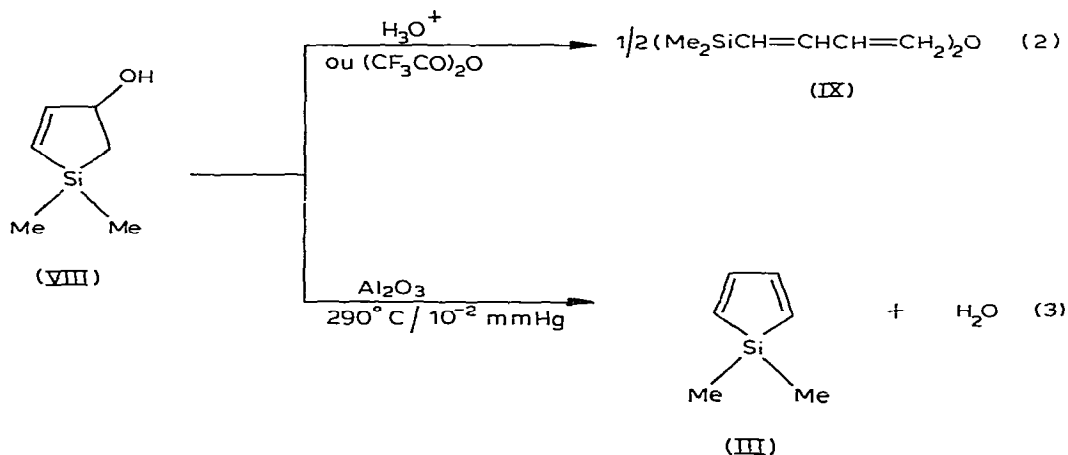


comme solvant (Schéma 1). La disparition progressive du composé VI est facilement suivie par RMN au niveau des protons éthyléniques. L'hydroperoxyde VII est réduit in situ par une solution aqueuse de borohydrure de sodium. L'alcool VIII est obtenu, après distillation, avec un rendement de 75% par rapport à l'alcène VI (réaction 1).

Les analyses spectrales IR, et surtout de RMN ( $^1H$ ), conviennent bien à l'identification des  $\alpha$ -métallacyclopentènes [20,31]. L'abaissement de la fréquence de vibration de valence de la liaison C=C vers  $1560\text{ cm}^{-1}$  pour l'alcool VIII est caractéristique des silacyclopentènes-2-, par rapport à celle observée dans les silacyclopentènes-3 [32]. Le spectre de RMN ( $^1H$ ) de cet alcool (p. exp.) montre deux systèmes ABX résultant du couplage du proton C(3)-H avec le groupe méthylène Si-CH<sub>2</sub> d'une part, et les protons éthyléniques C(4)-H et C(5)-H d'autre part. Les groupements Si-CH<sub>3</sub> donnent deux singulets dus aux positions *cis* et *trans* par rapport au substituant C(3)-OH.

Traité par un acide (Schéma 2, réaction 2), le diméthyl-1,1-silacyclopentène-4-ol-3 (VI) se décompose à température ambiante pour donner le siloxane X (effet  $\beta$  [33]). L'anhydride trifluoroacétique dans la pyridine, qui est un agent plus doux de déshydratation des alcools  $\beta$ -siliciés [28], donne aussi le siloxane X. Par contre, la déshydratation catalytique sur alumine en phase vapeur et sous pression réduite donne le diméthyl-1,1 silole (III) pur, recueilli dans un piège plongeant dans un bain d'azote liquide.

SCHEMA 2



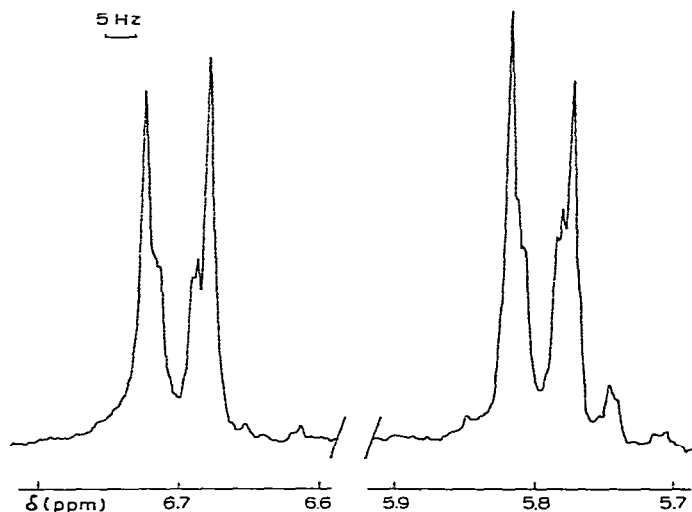
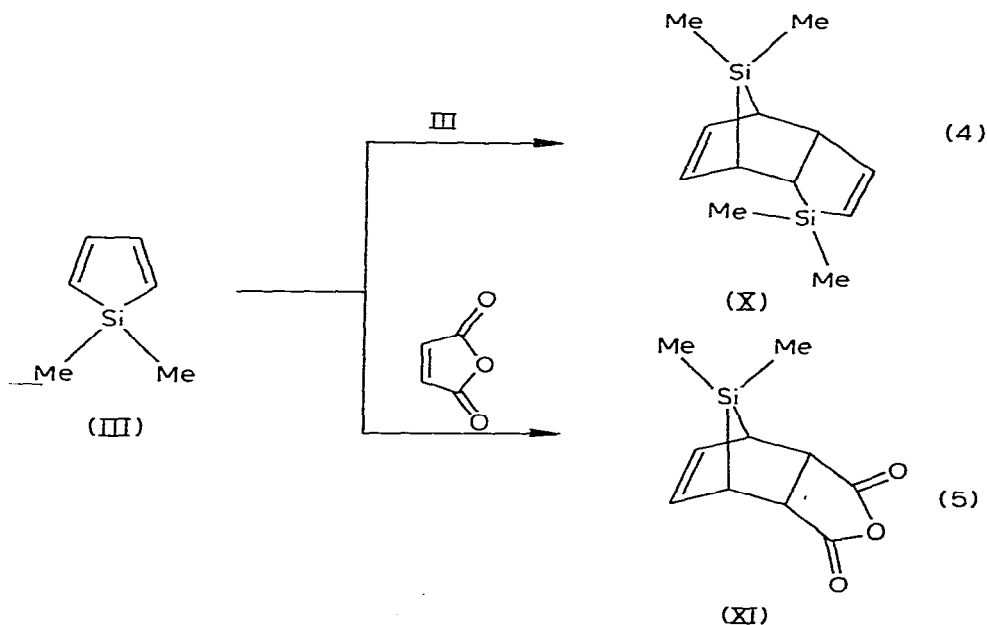


Fig. 1.

Ce premier silole monomère C-non-substitué \* est caractérisé par son spectre de résonance magnétique protonique (Fig. 1) et par ses produits de cycloaddition X et XI (Schéma 3), qui sont isolés avec de bons rendements et identifiés sans ambiguïté.

SCHEMA 3



\* Le diméthyl-1,1 silole a aussi été obtenu par thermolyse à 540°C du benzyloxy-3 diméthyl-1,1 silacyclopentène-4 [43].

Le spectre de la Fig. 1 a été effectué à température ambiante sur une solution dans le tétrachlorure de carbone du silole III issu de la réaction 3. A côté du singulet à  $\delta$  0.17 ppm correspondant aux deux groupements méthyles liés au silicium, on distingue nettement le système AA'XX' des 4 protons éthyléniques, entre  $\delta$  5.70 et 5.90 ppm pour les 2 protons en  $\alpha$  du silicium, et entre 6.60 et 6.80 pour les 2 en  $\beta$ . Un tel système se retrouve dans des molécules comme le furanne ou le thiophène [34].

La dimérisation du silole III (réaction 4) est suivie par RMN à partir du spectre de la Fig. 1 qui évolue lentement vers celui du composé X. La dimérisation est totale au bout de deux heures (solution à environ 1% dans  $\text{CCl}_4$ ).

Le dimère X s'obtient aussi en laissant réchauffer le silole monomère III piégé après la réaction 3. Il est isolé pur après distillation avec un rendement de 60% par rapport à l'alcool de départ VIII (réaction 3 + réaction 4). L'étude en RMN est effectuée par double résonance (p. exp.). La présence de quatre singulets d'égale intensité dus aux quatre groupements Si-CH<sub>3</sub> (deux pour Si(5)-CH<sub>3</sub> et deux pour Si(10)-CH<sub>3</sub> serait en accord avec la structure d'un seul stéréo-isomère, probablement de configuration *endo*.

L'anhydride maléique est connu pour former avec le diméthyl-1,1 diphenyl-2,5 silole un adduit stable [25,26]. La solution ( $\text{CCl}_4$  ou THF) de III issue de la réaction 3, traitée à température ambiante par une quantité équimoléculaire d'anhydride maléique fournit l'adduit XI (réaction 5) qui est isolé pur après recristallisation dans le pentane.

## Discussion

Le mécanisme de la photo-oxygénation, comme celui de la plupart des ène réactions ("Janus faced reactions" [37]) est difficile à établir. L'état de transition correspondant à la réaction de formation de l'hydroperoxyde peut mettre en compétition plusieurs mécanismes. Une interprétation des effets électroniques et stériques dans l'hypothèse d'une interaction entre la plus haute orbitale occupée (HO) de l'oléfine et la plus basse vacante (BV) de l'oxygène  $^1\text{O}_2$ , conduit à un mécanisme concerté du type ène réaction ou à un intermédiaire perépoxyde qui peut avoir un caractère radicalaire ou zwitterionique [24].

Il semble que l'allylsilane VI soit beaucoup plus réactif vis-à-vis de l'oxygène singulet que les vinylsilanes [28]. Ceux-ci nécessitent plusieurs heures de photo-oxygénation pour convertir 5 g de substrat, alors que la conversion de 3.36 g de VI, en présence du même sensibilisateur et dans le même solvant, demande 90 minutes. Il est établi que la réactivité relative des oléfines vis-à-vis de  $^1\text{O}_2$  est contrôlée par leur potentiel d'ionisation [24,28], c'est à dire par l'énergie de la HO. Effectivement, la spectroscopie photo-électronique a montré que le diméthyl-1,1-silacyclopentène-3 a une  $\pi$ -HO plus haute (p.i. 9.1 eV) [38] que celle de vinylsilanes tels que  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  (p.i. 9.8 eV) [39] ou le diméthyl-1,1 silacyclopentène-2 (p.i. 9.27 eV) [38].

Nos travaux se poursuivent actuellement par la photo-oxygénation d'allylsilanes cycliques et acycliques afin de lier plus sûrement leur réactivité et leur structure électronique.

Quant à la réaction de synthèse du diméthyl-1,1 silole par déshydratation de

l'alcool VIII, nous pensons qu'elle ne nécessite pas de discussion mécanistique particulière, il s'agit d'une réaction très classique. Soulignons toutefois que si les échecs précédemment enregistrés dans ce domaine étaient en partie la conséquence de la faible stabilité des siloles C-non substitués, ils relevaient davantage de l'absence d'un précurseur convenable tel que l'alcool VIII.

## Partie expérimentale

### *Diméthyl-1,1 silole (III)*

La déshydratation de l'alcool VIII est effectuée dans un tube vertical en pyrex (*l* 250 mm,  $\phi$  14 mm) garni d'alumine activée en grains (Prolabo No. 20 996). Le tube est chauffé par un fil résistant enroulé. La température intérieure est mesurée par un thermomètre placé au contact des grains d'alumine. Un manchon de verre entoure le montage. L'alumine est conditionnée par chauffage sous pression réduite pendant plusieurs heures. A la sortie du four on place un piège refroidi à l'azote liquide, et relié à une pompe à vide.

La four est maintenu à une température de 290°C, le montage sous une pression de  $10^{-2}$  mmHg, et sous faible courant d'argon dont l'entrée est située dans un petit ballon de Claisen (20 cm<sup>3</sup>) relié au haut de la colonne d'alumine.

On introduit dans ce ballon 2.0 g (15.6 mmol) d'alcool silicié VIII qui est vaporisé lentement par léger chauffage au bain-marie. Après rétablissement de la pression atmosphérique, la fraction du produit condensée sur les parties hautes du piège est entraînée à froid par quelques cm<sup>3</sup> de CCl<sub>4</sub> (solution A). Cette solution est analysée par RMN à température ambiante immédiatement après la réaction (Fig. 1) et son évolution suivie au cours du temps. RMN (250 MHz, CCl<sub>4</sub>, Fig. 1): SiCH<sub>3</sub>,  $\delta$  0.17 ppm, 6 H; protons éthyléniques (4 H, système AA'XX' \*) entre  $\delta$  5.70 et 5.90 ppm (C(2)H et C(5)H) et entre  $\delta$  6.60 et 6.80 ppm (C(3)H et C(4)H).

Au bout de 2 h, le silole III a totalement disparu et le spectre de RMN présente essentiellement les signaux du dimère X.

N.B. (1) A une température de thermolyse inférieure à 290°C, la réaction est incomplète, on recueille une partie de l'alcool de départ.

(2) Si l'alumine n'est pas suffisamment conditionnée, il peut se former du butadiène, qui semble issu d'une hydrolyse du silole III à la température de l'expérience. Curtis [5] a déjà signalé que la liaison C—Si endocyclique dans les siloles C-phénylés était exceptionnellement réactive. Cet auteur a aussi décrit la formation quantitative du tétraphénylbutadiène par désilylation basique d'une tétraphénylsilole.

(3) La réaction précédente a été reproduite plusieurs fois sur le même appareillage sans difficulté.

### *Diméthyl-1,1 silacyclopentène-4-ol-3 (VIII)*

On opère sur une solution de 3.36 g (0.03 mol) de diméthyl-1,1 silacyclopentène-3 (VI) [32,40] dans 120 cm<sup>3</sup> de méthanol en présence de 200 mg de Rose Bengale. On traite ainsi 20.16 g de VI en 6 expériences.

\* L'interprétation de ce système AA'XX' a nécessité la synthèse et l'étude par RMN de siloles C-substitués. Elle sera publiée dans une étude complète d'une série de siloles actuellement en cours.

A travers une plaque frittée et en circuit fermé (pompe de recyclage) on fait circuler l'oxygène dans cette solution. L'irradiation est effectuée par une lampe quartz halogène (Philips PF 810, 650 W, 220 V) placée au centre du mélange réactionnel et refroidie par un courant d'air et une circulation d'eau (voir [41]). Au bout de 90 minutes, le volume d'oxygène consommé correspond à la quantité théorique, et la RMN de la solution méthanolique permet d'identifier l'hydroperoxyde VII comme seul produit de la réaction, dans les parties du spectre non masquées par les signaux du solvant (60 MHz, solvant CH<sub>3</sub>OH, réf. TMS): SiCH<sub>3</sub>,  $\delta$ (ppm) 0.14, S, 3 H et 0.20, S, 3 H; C(2) H, 0.95, m, 2 H, centre de la partie AB d'un système ABX,  $J$ (AB) 14 Hz,  $J$ (AX) 6 Hz,  $J$ (BX) 7 Hz; C(4) H et C(5) H,  $\delta$  6.50, m, 2 H, centre de la partie A'B' d'un système A'B'X,  $J$ (A'B') 10 Hz,  $J$ (A'X) =  $J$ (B'X) 2 Hz.

La solution méthanolique est versée dans une solution aqueuse de borohydrure de sodium (grand excès) sous agitation magnétique qui est maintenue pendant 12 h. Après vérification de l'absence de peroxyde, le mélange des 6 phases méthanoliques, traité à la soude (N), est extrait au pentane. Cette phase organique est séchée sur sulfate de sodium, et concentrée. Le diméthyl-1,1 silacyclopentène-4-ol-3 (VIII) est distillé sous pression réduite. Poids obtenu: 17.30 g, Rdt. 75%. Eb. 92°C/60 mmHg. Trouvé: C, 56.1; H, 9.5 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OSi, calc.: C, 56.19; H, 9.43%. IR (film liquide):  $\nu$ (O—H) 3320;  $\nu$ ((C=C)—H) 3020;  $\nu$ (C=C) 1560 cm<sup>-1</sup>. RMN (Varian EM 360, 60 MHz, solvant CCl<sub>4</sub>, réf. TMS); SiCH<sub>3</sub>,  $\delta$ (ppm) 0.10, S, 3 H et 0.22, S, 3 H; O—H, S, 4.50; C(2) H, 0.95, m, 2 H, centre de la partie AB d'un système ABX,  $J$ (AB) 15 Hz,  $J$ (Ax) 8 Hz  $J$ (BX) 6 Hz; C(3) H,  $\delta$  4.7 m, 1 H; C(4) H et C(5) H, 6.3, m, 2 H, centre de la partie A'B' d'un système A'B'X,  $J$ (A'B') 10 Hz,  $J$ (A'X) =  $J$ (B'X) 2 Hz.

#### *Tétraméthyl-1,1,3,3 (butadiène-1,3-yl)-1,3 disiloxane (IX)*

Au sein de la pyridine, on traite selon Paquette [28], 2.0 g (15.6 mmol) d'alcool VIII par 3.27 g (15.6 mmol) d'anhydride trifluoroacétique. La solution est agitée 2 h à température ambiante. Après hydrolyse, extraction au pentane, séchage sur sulfate de magnésium, on recueille 1.22 g de siloxane IX, Rdt. 75%. Eb. 50°C/0.1 mmHg. RMN (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): SiCH<sub>3</sub>,  $\delta$ (ppm) 0.20, singulet, 12 H; protons éthyléniques, massifs complexes entre 4.90 et 5.85, 6 H (SiCH=; =CH<sub>2</sub>) et entre 6.2 et 7.0, 4 H (=CH—CH=).

L'alcool VIII traité à température ambiante par l'acide sulfurique dilué conduit au même siloxane IX.

Au cours de ces deux réactions, la formation du dimère X du silole III n'a pas été mise en évidence.

#### *Tétraméthyl-5,5,10,10 disila-5,10 tricyclo[5.2.1]décadiène-3,8 (X)*

Après avoir laissé la solution A précédente pendant 24 h à température ambiante, celle-ci est distillée (produit moussant). On recueille 1.0 g d'un liquide incolore. Eb. 110—113°C/28 mmHg. Rdt. 58% par rapport à l'alcool VIII. Il reste au fond du ballon un résidu huileux jaune constitué de polymères du silole III.

Sur le spectre de RMN du produit X, la présence de 4 singulets d'égale intensité entre 0 et 1 ppm (Si—CH<sub>3</sub>), ainsi que l'observation d'un seul pic en CPV (Colonne 20% SE 30/Chrom. W, 10' x 1/4'', temp. 200°C), seraient en accord

avec la structure d'un seul stéréoisomère probablement de configuration *endo*.

RMN (250 MHz, solvant  $\text{CCl}_4$ , réf. TMS):  $\text{SiCH}_3$ ,  $\delta$ (ppm) 0.05, 0.06, 0.08, 0.21, 4 singulets d'égale intensité, 2 pour  $\text{Si}(5)\text{CH}_3$  et 2 pour  $\text{Si}(10)\text{CH}_3$ ; C(1) H, 1.97, 1 H; C(7) H, 1.84, 1 H; C(6) H, 1.54 et 1.55, 2 doublets ( $J$  9 Hz); C(2) H, 3.60, 1 H; C(4) H, 5.73, doublet dédoublé, 1 H; C(3) H, 6.33, doublet dédoublé, 1 H; C(9) H, 5.81, 1 H; C(8) H, 6.12, 1 H.

Double résonance \*: (i) C(3) H-{C(2) H}:  $\delta$  6.33 ppm, doublet, C(4) H-{C(2) H-{C(2) H}:  $\delta$  5.73 ppm, doublet: système AB des protons C(3) H et C(4) H,  $J$  10 Hz; C(6) H-{C(2) H}:  $\delta$  1.54 ppm, singulet élargi; C(1) H-{C(2) H}:  $\delta$  1.97 ppm, doublet divisé; C(7) H-{C(2) H}:  $\delta$  1.84 ppm, inchangé. (ii) C(8) H-{C(7) H}:  $\delta$  6.12 ppm, doublet divisé; C(9) H-{C(7) H}:  $\delta$  5.81 ppm, allure de triplet; C(6) H-{C(7) H}:  $\delta$  1.54 ppm, doublet,  $J$  9 Hz.

Spectre de masse (Varian MAT 311 A, 70 eV, pics d'intensité égale ou supérieure à 5% du pic de base,  $m/e$  %): 28 (18), 31(6), 43 (28), 45 (7), 53 (7), 55 (5), 58 (17), 59 (33), 69 (10), 73 (42), 83 (8), 84 (5), 93 (7), 95 (20), 105 (6), 109 (5), 110 (10), 116 (10), 119 (5), 121 (7), 127 (10), 129 (15), 131 (11), 132 (6), 133 (13), 135 (29), 145 (84), 146 (56), 147 (20), 159 (10), 160 (10), 161 (100%), 162 (17), 163 (5), 205 (26), 206 (6), 218 (10), 220 (21, pic parent), 221 (6).

#### *Diméthyl-7,7 sila-7 bicyclo[2.2.1]heptène-5 anhydride dicarboxylique-2,3 (XI)*

Le silole III, résultant de la déshydratation de 0.20 g (1.56 mmol) d'alcool VIII dans les conditions précisées plus haut, est mis en solution à froid dans le THF (Solution B). On y ajoute 0.15 g (1.56 mmol) d'anhydride maléique en solution dans ce même solvant, et le mélange est réchauffé jusqu'à la température ambiante sous agitation. Le solvant est évaporé. Le produit brut obtenu (0.28 g) contient essentiellement l'adduit XI, un peu d'anhydride maléique, mais pas de composé X (analyse par RMN). Une cristallisation dans le pentane permet de recueillir 0.20 g de cristaux blancs ( $F$ .  $85^\circ\text{C}$ ). Rdt. 62%. Trouvé: C, 57.69; H, 5.78.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$  calc.: C, 57.66; H, 5.80%; RMN (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{SiCH}_3$  (*syn*, *anti*),  $\delta$  (ppm) 0.20, singulet, 3 H, et 0.26, singulet, 3 H; C(1) H et C(4) H, 2.50, 2 H; C(2) H et C(3) H  $\delta$  3.50, 2 H; C(5) H et C(6) H, 6.30, 2 H. La présence de 2 singulets  $\text{SiCH}_3$  (*syn*, *anti*) indiquerait qu'il s'agit, comme lors de la cycloaddition de l'anhydride maléique au diméthyl-1,1 diphényl-2,5 silole [36,42] d'un seul stéréoisomère, probablement XI-*endo*.

## Bibliographie

- 1 A. Laporterie, J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) C89.
- 2 A. Laporterie, P. Mazerolles, J. Dubac et H. Iloughmane, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) C25.
- 3 E.H. Braye, W. Hübel et I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 4 H. Gilman, S.G. Cottis et W.H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1596.
- 5 M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6011.
- 6 B. Résibois, C. Hode, B. Piccart et J.C. Brunet, *Ann. Chim.*, 4 (1969) 203.
- 7 H. Gilman et W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 291.
- 8 W.H. Atwell, D.R. Weyenberg et H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 885.
- 9 J.C. Brunet et N. Demey, *Ann. Chim.*, 8 (1973) 123.
- 10 T.J. Barton et E.E. Gottsman, *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 3 (1973) 201.

\* C(n)H-{C(m)H}: découplage des 2 groupes de protons par irradiation de C(m)H.



- 11 H. Okinoshima, K. Yamamoto et M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9263.
- 12 J. Goubeau, T. Kolmar et H. Hofman, *Ann.*, 659 (1962) 39.
- 13 O.M. Nefedov et M.N. Manakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1963) 769.
- 14 R.A. Benkeser, R.F. Grossman et G.M. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3716.
- 15 R.A. Benkeser, Y. Nagai, J.L. Noe, R.F. Cunico et P.H. Gund, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2446.
- 16 T.J. Barton et G.T. Burns, *J. Organometal. Chem.*, 179 (1979) C17.
- 17 R.J. Hwang et P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6626.
- 18 E.E. Siefert, K.L. Loh, R.A. Ferrieri et Y.N. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2285.
- 19 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 278 (1974) 375.
- 20 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 187.
- 21 M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 280 (1975) 787.
- 22 A. Laporterie, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, No. 703 (1976).
- 23 A. Laporterie, J. Dubac, G. Manuel, G. Déléris, J. Kowalski, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2669.
- 24 Pour des articles généraux voir: (a) C.S. Foote, *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 104; (b) D.R. Kearns, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 395; (c) R.W. Denny et A. Nickon, *Org. React.*, 20 (1973) 133; (d) G. Rousseau, P. Le Perchec et J.M. Conia, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3483; (e) A.A. Frimer, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 359; (f) K. Gollnick et H.J. Kühn, in H.H. Wasserman et R.W. Murray (Ed.), *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York, 1979; (g) L.B. Harding et W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 439.
- 25 G.M. Rubottom et M.I. Lopez Nieves, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 2423.
- 26 E. Friedrich et W. Lutz, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 16 (1977) 413
- 27 C.W. Jefford et C.G. Rimbault, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6437.
- 28 W.E. Fristad, Th.R. Bailey et L.A. Paquette, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3028.
- 29 L.N. Khabibullina, V.S. Gumerova, A.R. Kuzyev, L.I. Nechitailo, L.M. Khalilov, V.P. Yur'ev et S.R. Rafikov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 249 (1979) 1131.
- 30 L.N. Khabibullina, V.S. Gumerova, N.G. Komalenkova et V.P. Yur'ev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 6 (1979) 1416.
- 31 Réf. 22, p. 119, 120, 137—147.
- 32 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 1.
- 33 A.W.P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 153.
- 34 (a) J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, Chap. 11-6; (b) E.J. Gorey, G. SLOmp, S. Dev, S. Tobinaga et E.R. Glazier, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1204; (c) S. Gronowitz et R.A. Hoffman, *Arkiv. Kemi.*, 13 (1958) 279; (d) R.J. Abraham et H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 216; (e) V.J. Kowalewski et D.G. Kowalewski, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 266; (f) N.V. Riggs, *Austral. J. Chem.*, 16 (1963) 521.
- 35 A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Lesbre, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4653.
- 36 T.J. Barton, A.J. Nelson et J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 895.
- 37 H.M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 8 (1969) 556.
- 38 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 149.
- 39 H. Bock et H. Seidl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.
- 40 (a) O.M. Nefedov et N.M. Manakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 5 (1964) 840; (b) D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 83 (1968) 1975.
- 41 Réf. 24c, p. 178.
- 42 Réf. 22, pp. 58 et 99.
- 43 G.T. Burns et T.J. Barton, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C25.