

Preliminary communication

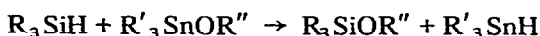
Stéréochimie de la réaction d'échange entre les alcoxytrioorganoétains et les composés à liaison Si—H.

M. PEREYRE et J. PIJSELMAN

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux — 33 — Talence (France)

(Reçu le 25 juillet 1970)

La réaction d'échange entre les organosilanes et les dérivés alcoxystanniques



a déjà fait l'objet de quelques études, qui ont notamment abouti à la mise au point d'une très intéressante méthode d'obtention des hydrures organostanniques à partir de polymères contenant des liaisons SiH^{1,2}.

Le domaine d'application de cette réaction a été précisé par la publication de nombreux autres résultats³⁻⁶: certains d'entre eux ont permis d'émettre des hypothèses concernant le mécanisme de la réaction^{4,5}.

Pendant, il nous a semblé qu'une étude approfondie des mécanismes mis en jeu restait à effectuer et nous rapportons ici, nos premiers résultats concernant l'aspect stéréochimique de l'échange Sn—O/Si—H.

Cette étude a été réalisée à l'aide des composés organosiliciés optiquement actifs, accessibles après les travaux de Sommer *et al.*^{7,8}, et notamment l' α -naphtyl phénylméthylsilane.

Ce silane, noté R₃Si*H, a été opposé à divers alcoxyétains et l'étude polarimétrique des alcoxysilanes obtenus a permis de déterminer le degré de stéréospécificité de la réaction d'échange, en utilisant les pouvoirs rotatoires spécifiques et les corrélations de configuration décrits par Sommer⁹.

Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Ces expériences montrent clairement que la réaction d'échange Sn—O/Si—H présente un très haut degré de rétention de configuration au niveau du silicium asymétrique. Ce résultat est en accord avec la stéréochimie qui accompagne généralement les réactions de substitution nucléophile sur le silicium dans le cas d'un mauvais groupe partant et suggère l'intervention d'un état de transition cyclique⁸.

Nous avons réalisé une étude cinétique, dans le toluène, de la réaction entre (†)R₃SiH et Bu₃SnOMe (après avoir vérifié que le solvant ne modifie pas la

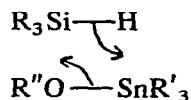
TABLEAU I

Silane ^a	Alcoxyétain	Conditions	Alcoxysilane ^a	Rd(%) ^d	Stereospécificité ^b
I (+) R ₃ Si*H [α] _D = +33.7°	Bu ₃ SnOMe	12 h 100°	(+) R ₃ Si*OMe [α] _D = +16.1°	92	Rétention > 99 %
II (-) R ₃ Si*H [α] _D = -31.1°	Bu ₃ SnOMe	12 h 100°	(-) R ₃ Si*OMe [α] _D = -15.9°	90	Rétention > 99 %
III (+) R ₃ Si*H [α] _D = +29.9°	Bu ₃ SnOEt	12 h 100°	(+) R ₃ Si*OEt [α] _D = + 7.6°	92	Rétention > 95 % ^c
IV (-) R ₃ Si*H [α] _D = -30.0°	Bu ₃ SnOEt	12 h 100°	(-) R ₃ Si*OEt [α] _D = - 7.5°	89	Rétention > 94% ^c
V (+) R ₃ Si*H [α] _D = +29.9°	Bu ₃ SnO- cyclo-C ₆ H ₁₁	88 h 120°	(-) R ₃ Si*OcyeloC ₆ H ₁₁ [α] _D = - 5.6°	79	Rétention > 87 % ^c
VI (+) R ₃ Si*H [α] _D = +33.7°	Me ₃ SnOEt	12 h 100°	(+) R ₃ Si*OEt [α] _D = + 9.8°	94	Rétention > 99 %
VII (-) R ₃ Si*H [α] _D = -31.7°	Me ₃ SnOEt	12 h 100°	(-) R ₃ Si*OEt [α] _D = - 9.1°	94	Rétention > 99 %
VIII (+) R ₃ Si*H [α] _D = +33.7°	Me ₃ SnO-i-Pr	120 h 120°	(-) R ₃ Si*O-i-Pr [α] _D = - 5.5°	95	Rétention > 99 %

^a Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été mesurés dans le pentane à 25°, à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer 141; les concentrations varient, selon les cas, entre 0.05 et 0.1 g/cm³. ^b Il s'agit du pourcentage de stéréospécificité défini par Sommer: une spécificité de 90 % par exemple, correspond à un mélange de 80 % d'un antipode et de 20 % de racémique, si le réactif de départ est optiquement pur; si ce n'est pas le cas, on rectifie la valeur de stéréospécificité en conséquence. ^c En réalité, la stéréospécificité pour les réactions III, IV et V est certainement du même ordre que celles des autres essais. En effet, dans ces trois cas, nous n'avons pas éliminé l'oxyde de tributylétain (Bu₃SnOSnBu₃) qui souille l'alcoxysilane obtenu par distillation (l'oxyde de tributylétain provient d'hydrolyse accidentelle de l'alcoxyétain de départ). La mesure polarimétrique correspond, par conséquent, au produit brut. Le taux d'oxyde de tributylétain a pu être évalué par RMN: 4 à 6% pour les essais III et IV; 10 à 15% pour l'essai V. ^d Rendements en produits distillés.

stéréochimie établie précédemment). En utilisant des concentrations de réactifs variées, ainsi que différentes températures de réaction, nous avons déterminé sans ambiguïté que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs: vitesse = $k_2(R_3SiH)(Bu_3SnOMe)$.

Ce résultat cinétique, ainsi que la stéréospécificité de l'échange, nous conduisent à proposer un mécanisme du type $S_Ni - Si$ à 4 centres:



BIBLIOGRAPHIE

- 1 Kurashiki Rayon Co Ltd., *Brevet Français no 1368522*; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 2794.
- 2 G.L. Grady et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2014.
- 3 B. Bellegarde, M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 3082.
- 4 K. Itoi et S. Kumano, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 70 (1967) 82.
- 5 K. Hayashi, J. Iyoda et J. Shihara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 6 N.S. Vyazankin, E.N. Gladyshev et S.P. Korneva, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 1736.
- 7 L.H. Sommer et C.L. Frye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1013.
- 8 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 9 L.H. Sommer et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 982.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) C27-C29