

PROBLÈME DE L'ION SILICONIUM II*. COMPORTEMENT DE VINYLSILANES ET D'ÉTHYLSILANES OPTIQUEMENT ACTIFS

ROBERT CORRIU ET GÉRARD ROYO

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, 86-Poitiers (France)

(Reçu le 19 juin 1968)

SUMMARY

The resolution of vinylphenyl-1-naphthylmenthoxy silane is described. The reduction of this compound by LiAlH_4 gives different functional silanes of the ethyl, phenyl, 1-naphthyl series. However, the reduction by $3 \text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ gives silanes of the vinyl series. The stereochemistry of nucleophilic substitution reactions on silicon atom is discussed. These reactions have a high stereospecificity.

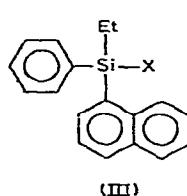
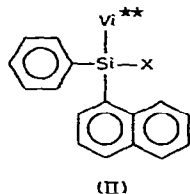
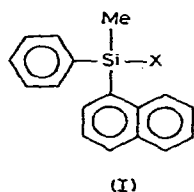
These results and those obtained in hydrolysis and alcoholysis show that the Si^+ cation does not occur in these reactions in spite of the presence of a vinyl group.

RÉSUMÉ

Le dédoublement du vinylphényl-1-naphtylmenthoxy silane est décrit. La réduction de ce composé par LiAlH_4 permet d'obtenir les différents silanes fonctionnels de la série éthyle, phényle, 1-naphtyle. Par contre, la réduction par $3 \text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ fournit les silanes de la série vinyle. La stéréochimie des réactions de substitution nucléophile sur l'atome silicium est discutée. La stéréospécificité de ces réactions est élevée. Ces résultats et ceux obtenus dans l'hydrolyse et l'alcoolyse permettent de penser que les réactions ne font pas intervenir de cation Si^+ malgré l'existence du groupement vinyle.

INTRODUCTION

Sommer et ses collaborateurs¹⁻³ ont déterminé la stéréochimie d'une série de réactions de substitution nucléophile au niveau d'un atome de silicium. Leurs études ont été effectuées sur les composés organosiliciés optiquement actifs du type (I).



- a X = H b X = F
c X = Cl d X = OK
e X = OCH_3
f X = OH
g X = OCOCH_3
h X = O-Menthyl
i X = Me

* Partie I voir réf. 20.

** Vi = Vinyle

Les auteurs ont montré que les réactions étaient en général stéréospécifiques et s'effectuaient avec inversion ou rétention suivant la nature du groupement substitué⁴.

Nous nous sommes intéressés au problème du cation siliconium^{3,5}. Différents auteurs⁵⁻⁸ supposent en effet qu'un cation $>Si^+$ — de structure sp^2 analogue au carbocation $>C^+$ — est susceptible d'intervenir dans certains cas comme intermédiaire réactionnel. Dans le cadre d'une étude sur ce mécanisme, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement d'un atome de silicium fonctionnel en position allylique substitué par trois groupements insaturés. Nous avons donc préparé et dédoublé le modèle (II) de façon à pouvoir comparer la stéréochimie des différentes réactions de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium, à celle observée dans le cas du modèle (I).

L'étude de la stéréochimie des réactions effectuées sur le modèle (II) nous a paru intéressante. En effet, la structure de ce composé favorise la formation d'un cation de structure sp^2 du fait de la stabilisation due aux trois groupements insaturés liés au centre réactionnel. C'est ainsi que les composés carbonés possédant une structure voisine de (II) subissent facilement la transposition allylique^{9,10}. L'étude de la stéréochimie des réactions de substitution effectuées sur (II) devrait nous permettre de savoir si cette structure est également favorable à la formation d'un cation siliconium. Dans ce cas, on devrait s'attendre à observer des réactions de substitution nucléophile peu stéréospécifiques.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Préparation et dédoublement de (II)

Un dédoublement de (II) a déjà été décrit¹¹. Les auteurs ont préparé et dédoublé (IIh), ils pensent ainsi avoir obtenu (IIa) optiquement actif par action de $LiAlH_4$ sur (IIh). Comme nous le verrons par la suite, le produit qu'ils obtiennent est en fait un mélange des composés (IIa) et (IIIa). Nous avons tout d'abord préparé les composés racémiques à partir du méthoxysilane (IIe). (IIe) a été obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le vinyl trichlorosilane suivie de la méthanolyse des deux halogènes et de la réaction du bromure d'1-naphtylmagnésium sur le dérivé diméthoxylé.

Nous avons ensuite effectué le dédoublement de (IIh) suivant la méthode préconisée par Sommer¹, en échangeant le groupement OCH_3 de (IIe) par le *l*-menthol. Nous avons montré cependant qu'il était possible d'obtenir de meilleurs rendements en faisant réagir directement le *l*-menthol sur le dérivé chloré (IIc).

Par cristallisation fractionnée (temp. -50° , solvant pentane), il est possible d'isoler un seul diastéréoisomère (IIh) dont les caractéristiques sont les suivantes: $F 92^\circ$, $[\alpha]_D^{25} -43.6^\circ$ (pentane).

Réactions de coupures effectuées sur (IIh)

Nous avons d'abord appliqué au diastéréoisomère séparé les méthodes générales de coupure des alcoxysilanes¹². Les tentatives de coupure par BCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , $SiCl_4$ ne conduisent à aucun résultat dans ce cas particulier. Nous nous sommes également inspirés de la coupure des éther-oxydes allyliques par Li en milieu basique¹³. Cette méthode conduit dans notre cas à des polymères indistillables et non identifiés.

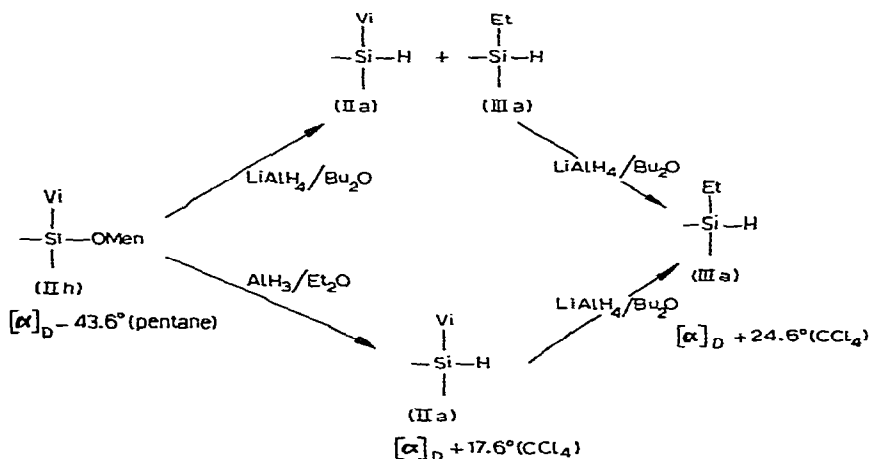
Des résultats semblables sont obtenus en appliquant la méthode décrite par Normant¹⁴ (Li dans HMPT).

La coupure par BF_3 permet d'obtenir un dérivé fluoré dont l'activité optique dépend des conditions expérimentales $-2.5^\circ < [\alpha]_D < -4^\circ$. L'action de SOCl_2 nous donne le chlorosilane (IIc) de faible activité optique $[\alpha]_D -1.9^\circ$ (Et_2O), ce dernier traité par le méthanol conduit à (IIe) $[\alpha]_D -2.6^\circ$ (Et_2O).

Cependant, la coupure a pu être effectuée par deux méthodes stéréospécifiques: l'action de la potasse d'une part et la réduction par les hydrures LiAlH_4 et $3\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ d'autre part.

L'action de la potasse suivie de celle du sulfate de méthyle s'est avérée plus stéréospécifique; elle permet d'isoler (IIe) $[\alpha]_D +10.6^\circ$ (Et_2O). Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir la totalité des produits; en effet par réaction de (IIe) sur PCl_3 ou SOCl_2 , nous récupérons un chlorosilane quasiment racémique. Enfin, BF_3 conduit au fluorure (IIb) d'activité optique variable suivant la préparation ($[\alpha]_D -9.3^\circ$ (Et_2O) dans le meilleur cas).

En ce qui concerne la réaction de LiAlH_4 , nous arrivons à un résultat inattendu: LiAlH_4 réagit sur (IIh) avec réduction de la double liaison et formation stéréospécifique d'une liaison Si-H. Par contre, le mélange $3\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ permet d'obtenir le silane correspondant sans réduction de la double liaison, ni perte d'activité optique.



L'action de LiAlH_4 sur (IIh) conduit à un mélange de (IIa) et (IIIa). Par contre, dans des conditions plus énergiques, on obtient exclusivement (IIIa), (cf. *Partie expérimentale*). Nous pouvons également affirmer que la coupure du groupement menthoxy précède la réduction de la double liaison, en effet lors de ces réductions, nous n'avons jamais observé la formation de (IIIh). L'identification des produits a pu être effectuée sans ambiguïté grâce aux spectres de RMN (cf. *Partie expérimentale*).

Cette réaction nous permet d'accéder aux produits actifs de chaque série, elle présente un gros avantage sur le dédoublement direct de l'éthylphényl-1-naphtylmenthoxy silane (IIIh). Ce dernier s'effectue en effet avec un rendement de 1% comme nous l'avons décrit précédemment¹⁵.

Le Tableau 1 représente l'ensemble des réactions effectuées sur les deux systèmes.

TABLEAU I
 RÉACTIONS STÉRÉOSPÉCIFIQUES

Nature des réactions ^a		Série vinyle	Série éthylic
R ₂ ViSi-OMen AlH ₃	(1) →	$\begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \text{R}_2\text{Si}-\text{H} \end{array}$ [α] _D + 17.6° (CCl ₄)	
R ₂ ViSi-OMen LiAlH ₄	(2) →	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{R}_2\text{Si}-\text{H} \end{array}$	[α] _D ^b + 24.6° (CCl ₄) + 26° (Et ₂ O) F. 44-45°
R ₃ Si-H Cl ₂	(3) →	R ₃ Si-Cl [α] _D - 5.7° (CCl ₄) F. 86°	[α] _D - 24° (CCl ₄) F. 101°
R ₃ Si-Cl AlH ₃	(4) →	R ₃ Si-H [α] _D - 16° (CCl ₄)	[α] _D - 24° (CCl ₄) F. 43-45°
R ₃ Si-Cl MeOH	(5) →	R ₃ Si-OCH ₃ [α] _D - 9.3° (Et ₂ O) F. 40°	[α] _D ^b - 13° (CCl ₄) F. 73°
R ₃ Si-OCH ₃ AlH ₃	(6) →	R ₃ Si-H [α] _D - 15° (CCl ₄)	[α] _D - 23.5° (CCl ₄)
R ₃ Si-Cl KOH	(7) →	R ₃ Si-OK [α] _D + 24.9° (Xylène)	[α] _D + 48.7° (Xylène)
R ₃ Si-H(+) KOH	(8) →	R ₃ Si-OK [α] _D - 21° (Xylène)	[α] _D - 41° (Xylène)
R ₃ Si-Cl HOH	(9) →	R ₃ Si-OH [α] _D - 9.2° (Et ₂ O)	[α] _D - 8.1° (Et ₂ O)
R ₃ Si-OK(-) CH ₃ COCl	(10) →	R ₃ Si-OCOCH ₃ [α] _D + 15.2° (Xylène)	[α] _D + 2.5° (Xylène)
R ₃ Si-Cl CH ₃ COONa	(11) →	R ₃ Si-OCOCH ₃ [α] _D - 14° (Xylène)	[α] _D - 2.3° (Xylène)
R ₃ Si-OK(+) SO ₂ Me ₂	(12) →	R ₃ Si-OCH ₃ [α] _D - 10.5° (Et ₂ O)	[α] _D - 12.5° (CCl ₄)
R ₃ Si-H MeO ⁻ /MeOH	(13) →	R ₃ Si-OCH ₃ [α] _D 0 (Et ₂ O)	[α] _D 0 (Et ₂ O)
R ₃ Si-OCOCH ₃ (+) MeOH	(14) →	R ₃ Si-OCH ₃ [α] _D 0 (Et ₂ O)	[α] _D - 2.9° (CCl ₄)
R ₃ Si-OK(+) HOH	(15) →	R ₃ Si-OH [α] _D - 9° (Et ₂ O)	[α] _D - 10° (Et ₂ O)
R ₂ ViSi-OMen KOH	(16-17) → SO ₂ Me ₂	R ₂ ViSi-OCH ₃ [α] _D + 10.6° (Et ₂ O)	
R ₂ ViSi-OMen KOH	(16-18) → HOH	R ₂ ViSi-OH [α] _D + 9.5° (Et ₂ O)	
R ₂ ViSi-Cl MeLi	(19) →	R ₂ ViSi-Me [α] _D + 0.8° (CCl ₄)	
R ₂ ViSi-H(+) LiAlH ₄	(20) →	R ₂ EtSi-H	[α] _D + 32° (MeOH)
R ₂ ViSi-OCH ₃ (+) LiAlH ₄	(21-22) →	R ₂ EtSi-H	[α] _D 21° (MeOH)

^a R₂ = phényl-1-naphtyle; R₃ = phényl-1-naphtylvinyle ou phényl-1-naphtyléthyle. Vi = vinyle.

^b Produits dont la pureté optique a été déterminée²⁶.

Les produits racémiques de chaque série ont été préparés et identifiés par RMN et IR (*cf. Partie expérimentale*). Les méthodes de préparation sont identiques à celles adoptées pour les produits actifs, ces derniers sont identifiés aux précédents par comparaison des spectres IR et RMN.

Hydrolyse et alcoolyse des chlorosilanes

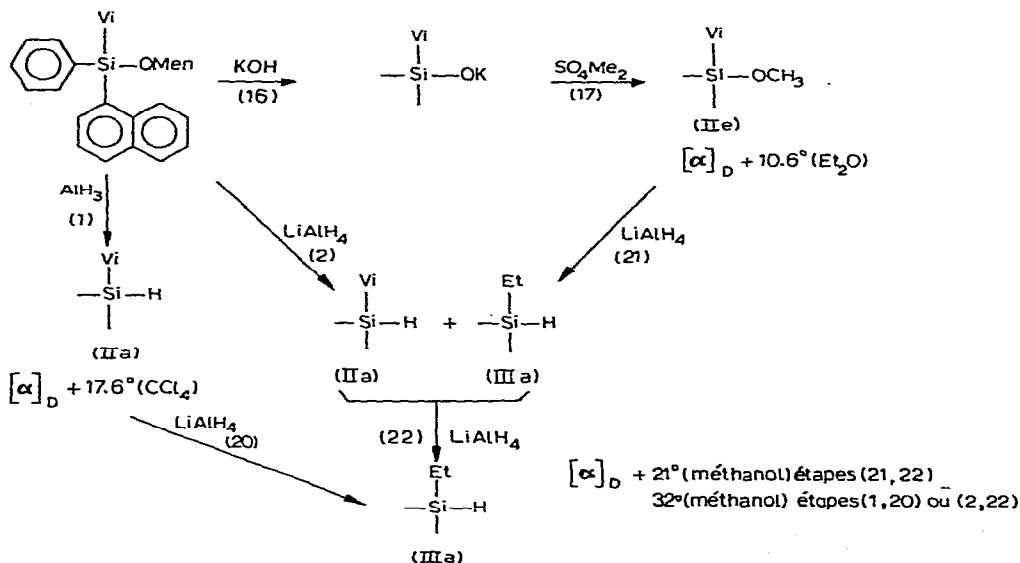
Nous avons vu que les deux réactions (no. 5 et 9) sont stéréospécifiques aussi bien sur le chlorosilane (IIc) que sur (IIIc). Cependant, il faut signaler que les conditions expérimentales sont bien déterminées et particulières. En effet, l'hydrolyse s'effectue en milieu hétérogène ($\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$); quant à l'alcoolyse, elle est effectuée en présence d'une base (cyclohexylamine) qui permet de fixer l'acide chlorhydrique dès sa formation dans le milieu. Nous avons montré¹⁶ que ces conditions expérimentales étaient très importantes. En effet, l'hydrolyse en milieu homogène dioxanne/eau, l'alcoolyse (MeOH, EtOH) en solvant dioxanne ou éther, et en l'absence de base (*cf. Partie expérimentale*), conduisent à des composés racémiques.

Nous avons étudié la variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps, et nous avons observé une augmentation de la rotation des solutions jusqu'à une valeur maximale suivie d'une racémisation totale. Le maximum observé correspond à la formation stéréospécifique des alcoxysilanes (et des silanols) qui ont des rotations spécifiques de même signe et supérieures à celles des chlorosilanes.

Ainsi la racémisation s'effectue au niveau des produits de la réaction. Pour le vérifier nous avons reproduit le milieu réactionnel (Et_2O , HCl, MeOH), (Et_2O , HCl, EtOH), (dioxanne, HCl, H_2O), et nous avons constaté que les méthoxysilanes d'une part, les silanols d'autre part se racémisent dans de telles conditions.

Stéréochimie des réactions

Il ne nous a pas été possible de déterminer les configurations relatives des différents composés. En effet la plupart des dérivés sont liquides ou présentent des points de fusion peu élevés ce qui rend difficile l'étude des configurations par analyse



thermique^{27,28}. Par ailleurs, l'étude des courbes de dispersion rotatoire n'a pu être effectuée que dans le proche UV (589 m μ , 365 m μ). Nous ne possédons donc que de petites fractions de courbes, et il serait hasardeux de vouloir en tirer des conclusions concernant les configurations relatives des composés. Il est en effet possible d'observer des anomalies dans les courbes de dispersion comme nous le verrons par la suite. Cependant, on peut aborder cette étude par comparaison de nos résultats avec ceux de Sommer³.

Les étapes (17), (20), (22), ne concernent pas l'atome de silicium, la somme des étapes (16) et (21) possède la même stéréochimie que l'étape (2). Il est de plus logique de penser que la coupure de deux alcoxysilanes (étapes 2, 21) se fait avec la même stéréochimie.

Les possibilités théoriques sont alors les suivantes :

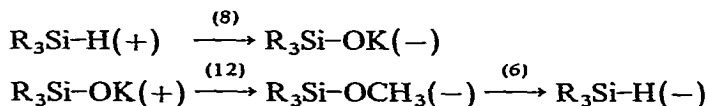
- (a). (21) rétention (16) rétention (2) rétention
- (b). (21) inversion (16) rétention (2) inversion

Ces deux hypothèses entraînent que l'étape (16) se fasse avec rétention de configuration, résultat en accord avec ce qui a été démontré sur le modèle (I). Un raisonnement identique montre que les étapes (1) et (21) se font avec la même stéréochimie. Par ailleurs, Sommer a démontré que la réduction des alcoxysilanes par LiAlH₄ s'effectuait avec rétention de configuration dans le cas du système (I). Il semble raisonnable de supposer qu'il en est de même dans le cas des systèmes (II) et (III) et l'hypothèse globale la plus vraisemblable est donc la suivante: (1) rétention (2) rétention (16) rétention (21) rétention.

Les hypothèses stéréochimiques précédentes permettent d'étendre la discussion aux réactions décrites dans le Tableau 1. Cette discussion est valable pour les systèmes (II) et (III).

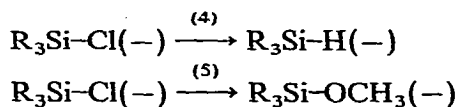
En effet, nous avons admis, compte tenu des résultats obtenus par Sommer, que la réduction des alcoxysilanes (étapes 1, 2, 6, 21) s'effectuait avec rétention de la configuration. De plus, les étapes (10), (12), (15), (17), (18), (20) et (22) ne concernent pas l'atome de silicium.

Il en résulte donc que l'action de la potasse sur le silane (étape 8) s'effectue avec rétention de la configuration. Les trois réactions ci-dessous le montrent sans ambiguïté.



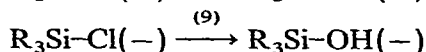
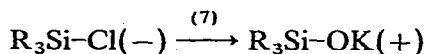
Deux possibilités nous sont offertes en ce qui concerne les étapes (4), (5); (7), (9); (4), (9); (7), (11). Ces réactions s'effectuent deux à deux avec la même stéréochimie.

Les étapes (4) et (5) vérifient cette affirmation,



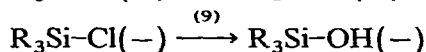
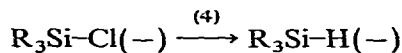
en effet R₃Si-H(-) et R₃Si-OMe(-) ont même configuration relative puisque l'étape (6) s'effectue avec rétention.

Un raisonnement identique peut être envisagé pour les étapes (7) et (9).



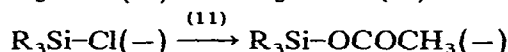
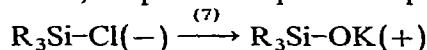
Dans ce cas le silanolate et le silanol ont même configuration relative, l'étape (15) s'effectue avec rétention.

En ce qui concerne les réactions (4) et (9)



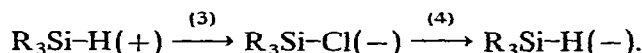
Elles ont la même stéréochimie puisque $\text{R}_3\text{Si}-\text{H}(-)$ et $\text{R}_3\text{Si}-\text{OH}(-)$ ont même configuration [somme des étapes (8) et (15)].

Enfin, on peut voir que les étapes (7) et (11) ont même stéréochimie.



En effet, l'étape (10) s'effectue avec rétention de configuration.

De plus, les étapes (3) et (4) s'effectuent avec des stéréochimies différentes. Elles constituent en effet un cycle de Walden.



(a). (4), (5), (7), (9), (11) inversion (3) rétention

(b). (4), (5), (7), (9), (11) rétention (3) inversion

L'hypothèse (a) est en accord avec les résultats de Sommer³. Elle vérifie la règle du groupement substitué⁴. En effet, les réactions avec inversion de configuration se produiraient dans le cas du chlorosilane qui est un groupement facilement substitué, alors que dans le cas du silane et du méthoxysilane les stéréochimies correspondraient à la rétention de configuration. Cette hypothèse semble être la plus vraisemblable puisque les systèmes que nous avons étudiés sont très voisins du modèle (I) considéré par Sommer³. De plus, la stéréospécificité des réactions est identique dans les trois séries. Dans le cas où la pureté optique a pu être déterminée, elle a été trouvée supérieure à 98%.

Toutefois, il est nécessaire de souligner que cette hypothèse devra être vérifiée. En effet, les courbes de dispersion rotatoire étudiées dans la région 589, 365 μ sont analogues à celles observées par Sommer. Cependant, il y a une exception notable : en effet le chlorosilane (IIIc) possède une courbe opposée à celle que l'on pourrait attendre. Les trois silanes (Ia), (IIa) et (IIIa) ont des courbes de dispersion identiques, par action du chlore on aboutit respectivement aux chlorosilanes (Ic), (IIc) et (IIIc). Ce dernier possède une courbe anormale par rapport à celles des deux autres. Nous nous proposons, dès que possible, d'étudier ce phénomène et de déterminer les configurations relatives des différents produits.

En ce qui concerne la réduction de la double liaison, on peut envisager que la réaction s'effectue par un mécanisme analogue à celui proposé par Franzus et Snyder¹⁷

ou à celui qui intervient dans la réduction des alcools phényl allyliques¹⁸. Dans ces mécanismes, l'atome d'aluminium se trouve coordonné à l'oxygène de l'éther ou de l'alcool. On peut aussi penser que la double liaison est sensible aux réactifs nucléophiles à cause du recouvrement $d_{\pi}-p_{\pi}$ existant entre les orbitales $3d$ vacantes de l'atome Si et l'orbitale π de la double liaison. Ceci rend l'atome Si attracteur d'électrons et désature la double liaison. Nous avons montré que la deuxième hypothèse semblait la plus valable¹⁹ en effet le vinylsilane (IIa) peut être complètement réduit en éthylsilane (IIIa). Cette réduction pouvait intervenir avec un rendement variable suivant les conditions expérimentales dans le cas du triéthylvinylsilane et dibenzylvinylsilane.

CONCLUSION

D'une manière générale les réactions de substitution nucléophile qui ont été effectuées au niveau de l'atome de silicium se sont révélées très stéréospécifiques, aussi bien sur les modèles (I) et (III) que sur le modèle (II). Il semble donc que la structure allylique ne favorise pas particulièrement la formation d'un cation Si^+ .

Quelques réactions s'effectuent cependant avec racémisation, nous allons les discuter. Dans des communications précédentes^{20,21}, nous avons déjà étudié la racémisation du chlorosilane (IIc) et de différents composés voisins, provoquée par les solvants et par les sels dissous. Nous avons montré qu'elle s'effectuait certainement par un processus d'extension de coordination et non par l'intermédiaire du cation Si^+ .

Le fluorosilane (IIb) obtenu par réaction de BF_3 sur le méthoxysilane (IIe) se racémise en présence de méthanol. Mais cette réaction s'effectue sans substitution. On peut donc la rapprocher de la racémisation du fluorosilane (Ib) étudiée par Sommer²² pour laquelle, il propose un mécanisme d'extension de coordination.

Il est plus intéressant de considérer l'hydrolyse et l'alcoolyse des chlorosilanes (IIc) et (IIIc). En effet, ces réactions sont stéréospécifiques lorsqu'elles sont effectuées dans des conditions particulières (en présence de cyclohexylamine pour l'alcoolyse, en milieu hétérogène pour l'hydrolyse). Cependant, nous avons vu que dans des conditions normales, les réactions n'étaient pas stéréospécifiques et que les silanols ou les alcoxysilanes obtenus étaient racémiques. Cependant, il est facile de montrer que la réaction elle-même est stéréospécifique mais que le produit formé se racémise dans les conditions de l'expérience par l'intermédiaire d'une substitution bimoléculaire^{16,23}. En effet nous avons vu que les alcoxysilanes sont susceptibles de se racémiser en présence d'alcool si le milieu contient du HCl. L'addition de l'amine permet la fixation de HCl et empêche de ce fait la racémisation. Il en est de même pour le silanol en présence de faibles quantités d' OH_2 et de HCl. Le processus de racémisation se traduit d'ailleurs très bien dans la rotation spécifique $[\alpha]$ étudiée en fonction du temps. On observe en effet dans tous les cas¹⁶ une forte augmentation de la rotation avant la racémisation.

En conséquence, même dans les cas où les réactions s'effectuent avec racémisation, il n'est pas possible d'invoquer un ion silicium Si^+ comme intermédiaire. L'alcoolyse et l'hydrolyse s'effectuent pourtant dans des milieux qui sont par exemple capables de provoquer l'ionisation des liaisons C-Cl. Par ailleurs, nous avons montré²⁰ que même la racémisation des chlorosilanes ne faisait pas intervenir de cation Si^+ . Il est donc possible de penser que cet intermédiaire est peu favorisé, et que les réactions de substitution nucléophile sur un atome de silicium s'effectuent plutôt par l'intermédiaire d'états d'hybridation sp_3d ou sp_3d_2 de l'atome Si.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Préparation des composés racémiques dans la série vinylique

(A). Préparation du vinylphényldichlorosilane

Le bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 4.8 g de Mg et de 31.4 g (0.2 mole) de bromobenzène est additionné goutte à goutte à 32.5 g (0.2 mole) de vinyltrichlorosilane dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre. Après addition le mélange réactionnel est agité 6 h à température ambiante. Après filtration et évaporation de l'éther, la distillation fournit 40.6 g de vinylphényldichlorosilane. Rdt. 60%; Eb. 90–95°/10 mm.

(B). Préparation du vinylphényldiméthoxysilane

Cette préparation peut être effectuée dans le pentane ou dans l'éther anhydre. On additionne le mélange constitué par 3.2 g (0.1 mole) de méthanol, 9.9 g (0.1 mole) de cyclohexylamine, 100 cm³ d'éther anhydre à 10.15 g (0.05 mole) de vinylphényldichlorosilane dissous dans 300 cm³ d'éther anhydre. La réaction est immédiate. Après filtration et évaporation de l'éther la distillation fournit 7.8 g de vinylphényldiméthoxysilane. Rdt. 80%; Eb. 95–100°/10 mm.

(C). Préparation du vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane

Le bromure d'1-naphtylmagnésium préparé à partir de 2.4 g de Mg et 20.7 g (0.1 mole) d'1-bromonaphtalène est additionné à 19.4 g (0.1 mole) de vinylphényldiméthoxysilane dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux 48 h et hydrolysé dans une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther, séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, évaporation du solvant, la distillation fournit 16.8 g de vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane. Rdt. 60%; Eb. 162–165°/0.4 mm; F. 45°. (Tr. C, 78.54; H, 6.20; Si, 10.82. C₁₉H₁₈SiO calc.: C, 78.62; H, 6.20; Si, 9.65%.)

(D). Préparation du vinylphényl-1-naphtylfluorosilane

On ajoute rapidement à 14.5 (0.05 mole) de vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre, 7.1 g (0.05 mole) d'éthérate de trifluorure de bore. Le mélange est chauffé 4 h à reflux et agité à température ambiante pendant 48 h. Après distillation, on isole 11.1 g de vinylphényl-1-naphtylfluorosilane. Rdt. 80%; Eb. 160°/0.5 mm; F. 39°. (Tr.: C, 77.60; H, 5.44. C₁₈H₁₅SiF calc.: C, 77.69; H, 5.39%.)

(E). Préparation du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane

(1). Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane. Vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane (7.25 g, 0.025 mole) est mis en réaction avec un gros excès (20 g) de PCl₃ fraîchement distillé. Le mélange réactionnel est abandonné à l'abri de l'humidité pendant une semaine et ensuite distillé. On isole 7.35 g de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane. Rdt. 90%; Eb. 170°/0.5 mm; F. 40–42°. (Tr.: C, 73.46; H, 5.17; Si, 9.70. C₁₈H₁₅SiCl calc.: C, 73.34; H, 5.09; Si, 9.50%.)

Cette préparation se fait dans les mêmes conditions avec SOCl₂ fraîchement distillé.

(2). Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylsilane. On fait barboter un courant de chlore sec dans une solution de CCl₄ (30 cm³) contenant 2.62 g (0.01 mole) de vinylphényl-1-naphtylsilane. La température est maintenue à 0°. La réaction est exothermique. Quand la réaction est terminée, la solution devient verte. L'excès de chlore dissous dans CCl₄ est chassé sous pression réduite. La distillation conduit à

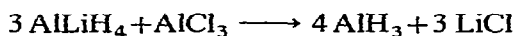
2.4 g de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane. Rdt. 87.6%. Le spectre IR est absolument identique à celui obtenu dans la préparation précédente.

(F). *Préparation du vinylphényl-1-naphtylsilane*

(1). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane ou fluorosilane.* Pentane (20 cm³) contenant 0.1 mole de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane ou -fluorosilane est versé dans 100 cm³ d'une solution étherée contenant en suspension 1.0 g (0.105 équivalent) de LiAlH₄. La réaction est rapide et exothermique. L'addition terminée le mélange réactionnel est versé dans une solution diluée et froide d'acide chlorhydrique (c 10%). Après le mode d'extraction habituel, la distillation conduit au vinylphényl-1-naphtylsilane avec un rendement compris entre 85 et 90% suivant que le produit de départ est du chlorosilane ou du fluorosilane. Eb. 160°/0.5 mm. (Tr.: C, 83.45; H, 6.25; Si, 10.78. C₁₈H₁₆Si calc.: C, 83.07; H, 6.15; Si, 10.76%).

La réaction est si rapide que la réduction de la double liaison n'intervient pas de manière décelable, en effet la microanalyse, les spectres IR et RMN confirment bien la structure du composé précité.

(2). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane.* Cette préparation met en jeu la réaction préliminaire suivante :



On additionne par petites fractions 2.65 g (0.075 mole) d'hydrure d'aluminium lithium à une solution composée de 300 cm³ d'éther anhydre et de 3.3 g (0.025 mole) de chlorure d'aluminium. La réaction est exothermique. Le mélange réactionnel est agité environ 0.5 h à température ambiante. On ajoute ensuite 14.5 g (0.05 mole) de vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre. Temps de réaction 18 h. Obtention de 11.4 g de vinylphényl-1-naphtylsilane. Le procédé d'extraction et les caractéristiques physiques sont identiques au produit obtenu au paragraphe précédent. Rdt. 88%.

(G). *Préparation du vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane (méthodes indirectes)*

(1). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylsilane.* Une solution de méthanolate de Na préparée à partir de 1 g de Na et 50 cm³ d'alcool méthylique est additionnée goutte à goutte à 5.8 g (0.02 mole) de vinylphényl-1-naphtylsilane dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre. Le mélange réactionnel agité 2 h à température ambiante après le dégagement apparent de l'hydrogène est ensuite versé dans une solution chlorhydrique diluée et froide telle que le pH soit constamment acide. Après extraction classique et distillation, on obtient 4.1 g de vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane. Rdt. 80%.

(2). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane.* La préparation est absolument identique à celle décrite dans le paragraphe I(B). Les rendements sont de l'ordre de 90%.

(3). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylsilanolate de potassium.*

(a). *Vinylphényl-1-naphtylsilanolate de potassium préparé à partir du vinylphényl-1-naphtylsilane.* Le mélange constitué par 300 cm³ de xylène, 20 g de potasse finement divisés et 5.2 g (0.02 mole) de vinylphényl-1-naphtylsilane, est porté à 60° pendant 5 h; quand le dégagement d'hydrogène a cessé, il est filtré aussi rapidement que possible. On ajoute à ce filtrat 3 g de sulfate de méthyle fraîchement distillés. La réaction est exothermique. Il est ensuite ajouté à une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium. Les méthodes d'extraction classiques nous fournissent 4.70 g de vinylphényl-

1-naphtylméthoxysilane. Rdt. 80%.

(b). *Vinylphényl-1-naphtylsilanolate de potassium préparé à partir du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane.* La réaction est identique à celle décrite précédemment, sinon qu'il n'est pas nécessaire de chauffer, l'atome de chlore étant plus facilement partant que l'atome d'hydrogène.

(4). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylacétoxysilane fraîchement préparé.* Une solution constituée par 50 cm³ d'éther anhydre, 640 mg (0.02 mole) de méthanol et 1.8 g (0.02 mole) de cyclohexylamine est progressivement additionnée à 6.36 g (0.02 mole) de vinylphényl-1-naphtylacétoxysilane dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre. Après addition le mélange réactionnel est filtré et le filtrat lavé à l'eau légèrement acidulée. Les méthodes classiques d'extraction nous conduisent à 2.3 g de vinylphényl-1-naphtylsilane. Rdt. 40%.

(H). *Préparation du vinylphényl-1-naphtylacétoxysilane*

(1). *Préparation à partir des solutions de vinylphényl-1-naphtylsilanolate de potassium.* Les solutions préparées dans les paragraphes I(G 3 a) et I(G 3 b) peuvent être utilisées pour la préparation des alcoyloxysilanes, il suffit de les faire réagir sur les chlorures d'acide correspondants. On ajoute au filtrat obtenu dans (G 3 a), 50 cm³ de xylène contenant 2 g de chlorure d'acétyle. Les sels de potassium sont séparés par filtration. Le xylène est chassé sous pression partielle et l'acétate est distillé. On obtient 3.80 g de vinylphényl-1-naphtylacétoxysilane. Rdt. 60%; Eb. 190°/0.4 mm. (Tr.: C, 74.46, 74.79; H, 5.64, 5.45. C₂₀H₁₈O₂Si calc.: C, 75.47; H, 5.66%)

(2). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane.* On ajoute à une solution de xylène (50 cm³) contenant 6 g (0.02 mole) de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane, 5 g d'acétate de sodium sec (excès par rapport à la quantité stoechiométrique). Temps de contact 24 h. Après filtration et évaporation du solvant la distillation conduit à 5.1 g de vinylphényl-1-naphtylacétoxysilane. Rdt. 80%.

(I). *Préparation du vinylphényl-1-naphtylsilanol*

(1). *À partir du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane.* Une solution étherée (20 cm³) contenant 2.96 g (0.01 mole) de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane est ajoutée dans une ampoule à décanter de 250 cm³ d'eau glacée. Le mélange est agité à plusieurs reprises. La couche étherée après 3 lavages à l'eau est séchée sur sulfate de soude. L'évaporation de l'éther permet d'obtenir un résidu très visqueux que l'on ne peut ni distiller ni recristalliser. Il est identifié comme étant le silanol par spectres RMN et IR de solutions dans CCl₄: IR $\nu(\text{OH})$ 3320 cm⁻¹, 3600 cm⁻¹; RMN $\delta(\text{OH})$ 3.55 ppm. La difficulté de manipulation ne nous a pas permis d'en effectuer l'analyse.

(2). *À partir de solutions de vinylphényl-1-naphtylsilanolate de potassium.* Les solutions préparées dans les paragraphes (G 3 a) et (G 3 b) peuvent être utilisées pour la préparation des silanols. La méthode expérimentale est identique à celle du paragraphe précédent.

(J). *Préparation du vinylméthylphényl-1-naphtylsilane*

(1). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylsilane.* La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote et la température est maintenue à -20° pendant toute la durée de l'expérience. Vinylphényl-1-naphtylsilane (10 g, 0.046 mole) dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre est additionné goutte à goutte au lithien préparé à partir de 1 g de lithium et 10 g (0.074 mole) d'iodure de méthyle. Après addition, on laisse progressivement remonter la température à la température ambiante. Temps de réaction 20 h. Après hydrolyse dans une solution acidulée (c 5%), l'extraction classique

et la distillation fournissent 9 g de vinylméthylphényl-1-naphtylsilane. Rdt. 81 %; Eb. 165°/0.6 mm; F. 41–42°. (Tr.: C, 83.06; H, 6.64. $C_{19}H_{18}Si$ calc.: C, 83.21; H, 6.56%.)

(2). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylchlorosilane.* La réaction est identique à celle citée précédemment sinon qu'elle est plus rapide. Après addition du chlorosilane dans le lithien, on peut considérer que la réaction est terminée. Rdt. 86%.

II. Préparation des composés racémiques dans la série éthylique

Pour accéder aux produits racémiques de cette série, deux possibilités nous sont offertes.

(a) À partir du vinyl silane racémique par réduction de la double liaison, réaction qui nous conduit à l'éthylphényl-1-naphtylsilane.

(b) En utilisant comme produit de base le tétrachlorure de silicium par substitution progressive des atomes de chlore. Cette méthode signalée dans la série vinylique permet d'obtenir l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane.

(A). Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylsilane

(1). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylsilane.* On ajoute par petites fractions 3.80 g (0.1 mole) de $LiAlH_4$ à 13 g (0.05 mole) de vinylphényl-1-naphtylsilane dissous dans 150 cm³ d'oxyde de butyle anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu à 90° pendant 48 h; il est ensuite hydrolysé dans une solution diluée et froide d'acide chlorhydrique (c 10%). On peut au préalable détruire l'excès d'hydrure d'aluminium lithium par de l'acétone. Après extraction classique, la distillation conduit à 11 g d'éthylphényl-1-naphtylsilane. Rdt. 84%; Eb. 162°/0.05 mm; F. 32–33°. (Tr.: C, 82.49; H, 6.90; Si, 10.67. $C_{18}H_{18}Si$ calc.: C, 82.44; H, 6.87; Si, 10.68%.)

(2). *Préparation à partir du vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane.* La préparation est absolument identique à la précédente, les conditions expérimentales également. Rdt. 80%. Dans ce cas nous avons deux réactions consécutives, coupure de l'alcoxysilane et réduction de la double liaison. Le produit obtenu présente les mêmes caractéristiques que celui préparé précédemment.

(3). Préparation à partir de l'éthylphényl-1-naphtylfluoro- ou -chlorosilane.

Réaction identique à la préparation I(F) effectuée dans la série vinylique. Rdt. 85%.

(B). Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane

La marche à suivre est la même que dans la série vinylique.

(1). Voie directe

(a). *Préparation de l'éthyltrichlorosilane.* Le bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 55 g (0.5 mole) de bromure d'éthyle et de 12 g de magnésium est condensé goutte à goutte à 170 g (1 mole) de tétrachlorure de silicium additionnés de 500 cm³ d'éther anhydre. Après filtration des sels de magnésium, évaporation du solvant et de l'excès de tétrachlorure, la distillation nous conduit à 40 g d'éthyltrichlorosilane. Rdt. 50%; Eb. 100°.

(b). *Préparation de l'éthylphényldichlorosilane.* Voir préparation I(A). Le mode opératoire est exactement le même. Rdt. 35%; Eb. 95°/10 mm.

(c). *Préparation de l'éthylphényldiméthoxysilane.* Voir préparation I(B). Rdt. 90%; Eb. 90°/10 mm.

(d). *Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane.* Voir préparation I(C). Rdt. 50%; Eb. 180–190°/0.05 mm; F. 76–77°. (Tr.: C, 77.87; H, 6.86; Si, 9.44. $C_{19}H_{20}SiO$ calc.: C, 78.08; H, 6.84; Si, 9.58%). La condensation est favorisée par un

milieu plus basique. On opère dans les conditions suivantes (Et₂O/THF 1/1).

(2). *Voies indirectes.* Voir préparations I(G 1, 2, 3, 4). Les rendements respectifs sont de 83%, 90%, 80%, 45%. Pour chaque préparation le produit obtenu est identifié avec celui obtenu par la méthode directe.

(C). *Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylfluorosilane*

Voir préparation I(D). Rdt. 85%; F. 64–65°. (Tr.: C, 77.12; H, 6.22. C₁₈H₁₇FSi calc.: C, 77.14; H, 6.07%.)

(D). *Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylchlorosilane*

Voir préparations I(E 1, 2). Rendements respectifs 90% et 92%; F. 84–86°. (Tr.: C, 83.45; H, 6.25. C₁₈H₁₇ClSi calc.: C, 83.97; H, 6.15%.)

(E). *Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylacétoxysilane*

Voir préparation I(H 1, 2). Rendements respectifs 55% et 75%. Etant donné la difficulté de manipulation due à sa viscosité et à son hydrolyse rapide à l'air, nous n'avons pas soumis ce produit à la microanalyse. Les spectres IR et RMN en solution dans CCl₄ confirment la structure du produit.

(F). *Préparation de l'éthylphényl-1-naphtylsilanol*

Voir préparations I(I 1, 2). Il se présente sous la forme d'un liquide très visqueux que l'on ne peut ni distiller ni cristalliser. Il est identifié comme étant le silanol par interprétation des spectres IR et RMN effectués en solution dans le tétrachlorure de carbone.

III. Préparation dans les deux séries de produits actifs

(A). *Préparation du vinylphényl-1-naphtylmenthoxysilane*

(1). *Réaction d'échange.* Le mélange réactionnel constitué par 14.5 g (0.05 mole) de vinylphényl-1-naphtylméthoxysilane, 7.8 g (0.5 mole) de *l*-menthol, 8 mg de KOH et 100 cm³ de toluène, est chauffé jusqu'à distillation de l'azéotrope toluène méthanol (Temp. 64°). Durée de l'opération 12 heures. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans 500 cm³ d'eau acidulée. Après extraction de la phase organique à l'éther, séchage de la phase étherée sur sulfate de sodium, évaporation des solvants, la distillation nous conduit à 14.5 g de vinylphényl-1-naphtylmenthoxysilane. Rdt. 70%; Eb. 200–210°/0.3 mm.

(2). *Réaction de substitution.* Le mélange constitué par 15.6 g (0.1 mole) de menthol, 9.9 g (0.1 mole) de cyclohexylamine et 200 cm³ de pentane est ajouté goutte à goutte à 29.5 g (0.1 mole) de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane dissous dans 500 cm³ de pentane anhydre. La réaction est immédiate. La phase organique séparée par filtration du chlorhydrate de cyclohexylamine est lavée dans 1 litre d'eau acidulée (c 10%). Après extraction à l'éther, séchage de la phase organique, évaporation des solvants, la distillation conduit à 39 g de vinylphényl-1-naphtylmenthoxysilane. Rdt. 90%.

(3). *Dédoublément.* Le mélange (20 g) des deux diastéréoisomères obtenu précédemment dissous dans 50 cm³ de pentane est refroidi à –50°. Par cristallisation fractionnée, il est possible de récupérer 8 g de l'un des deux diastéréoisomères, l'autre restant dissous en solution. Rdt. 80% de la quantité théorique. F. 92°; [α]_D²⁵ –43.6° (pentane). (Tr.: C, 80.81; H, 8.02; Si, 7.29. C₂₈H₃₄OSi calc.: C, 81.15; H, 8.21; Si, 6.67%).

(B). Réactions de coupure effectuées sur le diastéréoisomère $[\alpha]_D -43.6^\circ$ (pentane)

(1). Action de la potasse suivie de l'action du sulfate de méthyle. Le mélange constitué par 20.8 g (0.05 mole) de vinylphényl-1-naphtylmenthoxyasilane $[\alpha]_D -43.6^\circ$ (pentane), 80 g de KOH très finement divisés et 250 cm³ de xylène, constamment agité est porté à 90° pendant 48 h. Il est ensuite filtré très rapidement; 10 g de sulfate de méthyle fraîchement distillés sont ajoutés au filtrat. La réaction est exothermique et immédiate. Le mélange réactionnel est versé dans une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium. Les procédés d'extraction classiques permettent de récupérer par distillation 12.6 g de vinylphényl-1-naphtylméthoxyasilane $[\alpha]_D +10.6^\circ$ (Et₂O). Rdt. 87%. (Tr.: C, 78.46; H, 6.36; Si, 9.79. C₁₉H₁₈OSi calc.: C, 78.62; H, 6.20; Si, 9.65%.)

(2). Action de l'éthérate de trifluorure de bore. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'action de BF₃·Et₂O sur le vinylphényl-1-naphtylméthoxyasilane [voir préparation I(D)]. Par distillation, on obtient un mélange de deux produits B(OMen)₃ et le vinylphényl-1-naphtylfluorosilane. Eb. 155–165°/0.5 mm. Par cristallisation dans l'éther, il est possible d'isoler la quasi totalité de B(OMen)₃ $[\alpha]_D -77^\circ$ (Et₂O). (Tr.: C, 75.43; H, 11.86; B, 2.64. C₃₀H₅₇BO₃ calc.: C, 75.63; H, 11.97; B, 2.31%.)

Après évaporation de l'éther, on redissout le résidu dans l'hexane; 5 recristallisations successives permettent d'obtenir des cristaux de fusion mal définis. F. 36–42°; $-4^\circ < [\alpha]_D < -2.5^\circ$.

(3). Action de LiAlH₄ et de AlH₃. Voir respectivement les préparations II(A 2) et I(F 2). Les rendements sont de l'ordre de 80% dans le premier cas et de 85% dans le second cas. Ethylphényl-1-naphtylsilane: $[\alpha]_D +24.6^\circ$ (CCl₄). Vinylphényl-1-naphtylsilane: $[\alpha]_D +17.6^\circ$ (CCl₄).

(4). Action de SOCl₂. Le mélange constitué par 20.7 g (0.05 mole) de vinylphényl-1-naphtylmenthoxyasilane et de 18.7 g (0.15 mole) de chlorure de thionyle fraîchement purifiés (Vogel p. 185) est abandonné une semaine à l'abri de l'humidité et ensuite distillé. Nous obtenons 11.5 g de vinylphényl-1-naphtylchlorosilane. Rdt. 80%; $[\alpha]_D -1.9^\circ$ (Et₂O). Les spectres IR et RMN sont absolument identiques à celui du racémique.

(C). Action de BF₃·Et₂O sur le vinylphényl-1-naphtylméthoxyasilane Ie $[\alpha]_D +10.6^\circ$ (Et₂O)

Pour la méthode expérimentale voir préparation I(D). Les rendements respectifs sont sensiblement les mêmes. Volume d'éther dans chaque opération 30 cm³.

(1). Ie (14.5 g, 0.05 mole) et 7.1 g (0.05 mole) de BF₃·Et₂O portés à reflux de l'éther pendant 5 h permettent d'isoler un fluorure de rotation spécifique $[\alpha]_D -3^\circ$ (Et₂O).

(2). Toujours en proportions stoechiométriques à reflux de l'éther, mais avec un temps de contact de 2 h, la réaction conduit à un fluorure de rotation spécifique $[\alpha]_D -4^\circ$ (Et₂O).

(3). Ie (5.25 g, 0.025 mole) et 10.65 g (0.025 mole) de BF₃·Et₂O sont portés à reflux de l'éther pendant 0.5 h. On isole un fluorure brut de rotation spécifique $[\alpha]_D -5.8^\circ$ (Et₂O).

(4). Ie (5.8 g, 0.02 mole) et 14.2 g (0.1 mole) de BF₃·Et₂O sont mélangés et l'on

Les constantes de couplage déterminées sur notre système sont en accord avec celles données par Hobgood et ses collaborateurs^{24,25}.

(B). *Série éthyle*. Région éthylique $0.7 < \delta < 1.6$ ppm. Nous n'avons pas la possibilité de distinguer sur les différents spectres, les pics relatifs aux CH_2 et CH_3 . Le pic du CH_2 se trouvant à proximité immédiate de l'atome de silicium, soit vers des champs plus forts et le tout se présente sous forme d'un massif.

Proton H_1 dans (IIIa): δ 5.25 ppm. Protons du groupement MeO dans (IIIe): δ 3.45 ppm. Protons du groupement OH dans (IIIf): δ 3.50 ppm. Protons du groupement AcO dans (IIIg): δ 1.80 ppm. Protons des groupements phényles et 1-naphtyles: $\delta > 7$ ppm.

IR

Les bandes mettant en évidence les divers groupements sont identiques dans les deux séries. Bandes mettant en évidence un groupement phényle: 1020, 1110, 1430 cm^{-1} ; 1-naphtyle: 1140, 1210, 1500 cm^{-1} ; vinyle: 960, 1005 cm^{-1} ; méthoxy: 1080, 2820 cm^{-1} . $\nu(\text{SiH})$: 2130 cm^{-1} (IIa, IIIa); $\nu(\text{C=O})$: 1720 cm^{-1} (IIg, IIIg); $\nu(\text{OH})$: 3320, 3600 cm^{-1} (IIf, IIIf).

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. JACQUES et Madame C. FOUQUEY pour la détermination des puretés optiques et pour de fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. SOMMER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 143.
- 2 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271, 3277, 3280.
- 3 L. H. SOMMER, *Stereochemistry mechanism and silicon*, McGraw Hill, New York, 1965.
- 4 L. H. SOMMER, G. A. PARKER, N. C. LLOYD, C. L. FRYE ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 857.
- 5 L. H. SOMMER, F. O. STARK ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5683.
- 6 R. W. BOTT, C. EABORN ET B. M. RUSHTON, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 455.
- 7 L. H. SOMMER ET G. L. BAUGHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3346.
- 8 L. H. SOMMER, D. L. BAILEY ET F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20 (1948) 2869.
- 9 J. CLAISEN, *J. Prakt. Chem.*, 105 (1922) 65.
- 10 E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES ET E. S. STERN, *J. Chem. Soc.*, (1946) 396.
- 11 S. L. DAVYDODA, YU. A. PURISSON, B. D. LAVRUKHIN ET N. A. PLATE, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1965) 387.
- 12 J. FERTIG, W. GERRARD ET H. HERBST, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1488.
- 13 J. EISCH ET A. M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 14 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3350.
- 15 R. CORRIU, G. LANNEAU ET G. ROYO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 458.
- 16 R. CORRIU ET M. LEARD, travaux non publiés.
- 17 B. FRANZUS ET E. I. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1965) 3423.
- 18 W. T. BORDEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2197.
- 19 R. CORRIU, J. MASSE ET G. ROYO, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 264 (1967) 987.
- 20 R. CORRIU, M. LEARD ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
- 21 F. CARRE, R. CORRIU ET R. THOMASSIN, *Chem. Commun.*, 10 (1968) 560.
- 22 L. H. SOMMER ET P. G. RODWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3898.

- 23 R. BAKER, R. W. BOTT, C. EABORN ET P. JONES, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 37.
- 24 R. T. HOBGOOD JR. ET J. H. GOLDSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 321.
- 25 R. T. HOBGOOD, J. H. GOLDSTEIN ET G. S. REDDY, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 2038.
- 26 C. FOUQUEY ET J. JACQUES, *Tetrahedron*, (1967) 4009.
- 27 K. MISLOW ET M. HEFFLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3668.
- 28 J. A. MILLS ET K. KLYNE, in K. KLYNE (Ed.), *Progress in stereochemistry*, Butterworths, London, 1954, Vol. 1, p. 201.

J. Organometal. Chem., 14 (1968) 291-307