

### Preliminary communication

## INFLUENCE DE LA TENSION DE CYCLE SUR LA VITESSE DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE D'ORGANOSILANES

ROBERT J.P. CORRIU\* et BERNARD J.L. HENNER

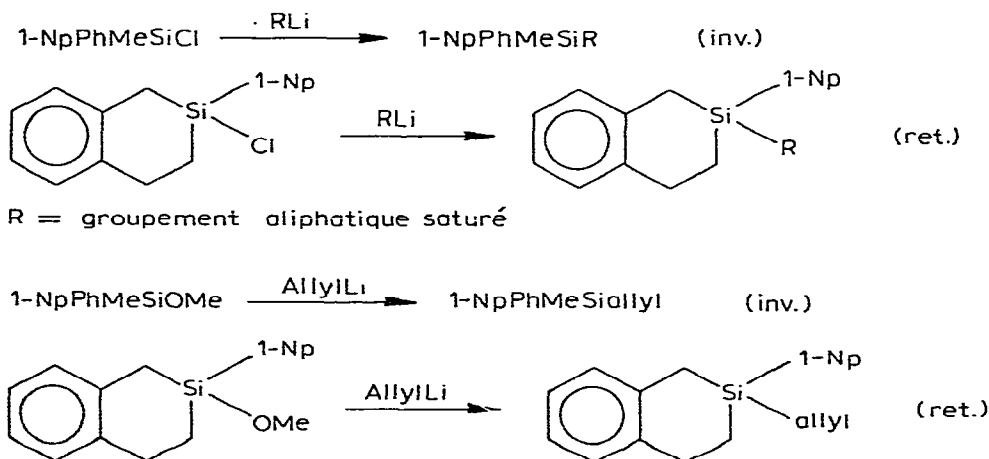
*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 554,  
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier-Cédex (France)*

(Reçu le 12 juillet 1975)

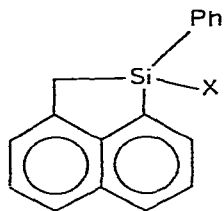
### Summary

Kinetic studies are reported for coupling reactions of *n*-BuLi, AllylMgBr and EtMgBr with Me- $\alpha$ -Np(PhCH<sub>2</sub>)SiX (I), 2- $\alpha$ -naphthyl-2-sila-1,3,4-trihydro-naphthalene (II) and 2- $c$ -naphthyl-2-silaindane (III). Results show that for all organosilane derivatives studied (OMe, F, Cl) the rate increases with cycle tension: I < II < III. In the case of SiOMe the increase of rate is very important ( $\approx 10^4$ ).

Dans le cadre d'une étude de la substitution des liaisons Si—X par des nucléophiles carbonés (RMgX, RLi) nous avons observé que la structure cyclique provoquait un déplacement de la stéréochimie vers la rétention de configuration [1, 2]. Ainsi un cyclosilane à six chaînons donne un changement de stéréochimie pour les réactions de substitution avec les organolithiens [1, 2].



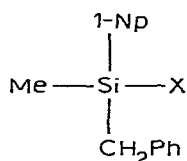
Cette tendance à la rétention est encore plus accentuée dans le cas d'un cycle plus tendu tel que le phényl-1 silaacénaphène (IV).



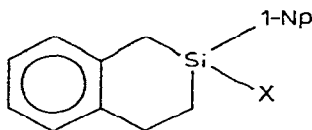
(IV)

Sommer et coll. ont, en effet, observé de la rétention de configuration pour l'hydrolyse et la réduction du chloro-1 phényl-1 silaacénaphène [3].

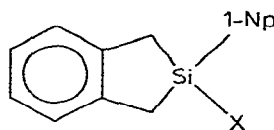
Nous avons voulu voir si cette tendance à la rétention de configuration s'accompagnait d'une accélération des réactions comme par exemple dans le cas de l'hydrolyse basique de sels de phosphonium [4].



(I)



(II)



(III)

X = OMe, F, Cl

Pour cette étude cinétique, nous avons utilisé les composés I, II et III. Sur ces composés nous avons fait réagir le bromure d'allylmagnésium (réactif de type mou), le butyllithium (réactif de type dur) et le bromure d'éthylmagnésium. Nous avons suivi l'avancement des réactions par chromatographie en phase gazeuse [7]. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1.

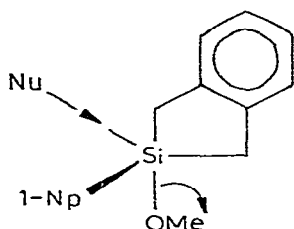
TABLEAU 1

CONSTANTES DE VITESSE ( $\text{min}^{-1}$ ) DES REACTIONS DES COMPOSES I, II ET III AVEC  $\text{EtMgBr}$ ,  $\text{AllylMgBr}$  ET  $n\text{-BuLi}$

	X = OMe	X = F	X = Cl
<i>EtMgBr</i>			
I	$1,5 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-4}$
II	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
III	$4,5 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$
<i>AllylMgBr</i>			
I	$\leq 7 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-2}$
II	$\approx 1,5 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
III	$2,5 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$
<i>n-BuLi</i>			
I	$7,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$
II	$\approx 7,5 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-5}$
III	1,4	$\geq 5,4$	$2,2 \times 10^{-3}$

Ces résultats montrent que pour toutes les fonctions étudiées, l'ordre de réactivité est le suivant:  $I < II < III$ . En outre, on constate que l'accélération due à la structure cyclique est très nette dans le cas de la fonction méthoxyle puisqu'elle est de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$ . L'accélération est moindre pour les dérivés fluorés ( $10^2$  à  $10^3$ ) et plus faible encore dans le cas de la substitution des liaisons Si-Cl ( $10^1$ ) où nous observons même l'ordre  $II > I$  avec le butyllithium.

On retrouve donc une accélération générale due à la structure cyclique que l'on peut attribuer à la tension angulaire autour de l'atome de silicium. Une analyse plus détaillée serait prématurée; il est cependant intéressant de noter que la plus grande accélération ( $k_{III}/k_I$ ) se produit dans le cas de la substitution du groupement Si-OMe correspondant à la rétention de configuration. Ceci pourrait être bien expliqué par un processus impliquant l'entrée équatoriale du nucléophile donnant naissance à l'intermédiaire le plus stable (A).



(A)

Cette interprétation est partiellement confirmée par le fait que les nucléophiles les plus durs (EtMgBr, n-BuLi) qui ont une affinité pour l'attaque équatoriale [5, 6] réagissent environ  $10^3$  fois plus vite que le bromure d'allylmagnésium, réactif mou, qui préfère attaquer en position axiale [5, 6].

## Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et J.P.R. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 221.
- 2 L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862.
- 3 L.H. Sommer et D.N. Roark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 969.
- 4 R. Lukenbach, *Dynamic stereochemistry of pentacoordinated phosphorus and related elements*, Thieme, Stuttgart, 1973, p. 156 et suivantes.
- 5 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 6 R. Corriu, C. Guerin et J. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 75.
- 7 R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 117; R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 393; G. Chauviere, R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) C1.