

Preliminary communication

SYNTHESE ET CONFIGURATION ABSOLUE D'ENANTIOMERES SILICIÉS BIFONCTIONNELS

R.J.P. CORRIU*, F. LARCHER et G. ROYO

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. (N°554),
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 9 octobre 1975)

Summary

The isolation and configuration of the two first bifunctional optically active organosilanes in which the silicon atom is the only chiral center is described. The compounds are α -naphthylferrocenylfluorosilane and α -naphthylferrocenylfluorochlorosilane.

Nous avons décrit précédemment la synthèse et la configuration absolue de composés siliciés bifonctionnels [1]. Toutefois, ces diastéréoisomères ayant un atome de silicium chiral possèdent tous un groupement menthoxy impliquant l'existence d'autres centres d'asymétrie.

Dans la présente communication, nous rapportons l'obtention et la configuration absolue des premiers organosilanes chiraux bifonctionnels, l'atome de silicium étant le seul centre asymétrique. Il s'agit de l' α -naphthyl ferrocenylfluorosilane (α -NpFcSiHF) et de l' α -naphthyl ferrocenyl-fluorochlorosilane (α -NpFcSiClF).

Résultats expérimentaux et discussion

Le Schéma 1 rend compte d'une partie des résultats obtenus. Il permet de déterminer la stéréochimie des réactions et la configuration absolue des modèles II et III (α -Np = α -naphthyl, Fc = ferrocenyl, OMen = menthoxy).

Ce Schéma montre qu'il est possible d'effectuer les corrélations de configuration par deux voies indépendantes. Il s'agit des étapes 1, 2, 3 et 4 d'une part et des étapes 5, 6 et 7 d'autre part. La stéréochimie des étapes 1, 2 et 3 a été précédemment déterminée [2] celle de l'étape 4 l'est également puisqu'il est connu que l'action de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sur un méthoxysilane a lieu avec inversion de configuration [3].

De plus, tous les chlorosilanes acycliques réagissent avec inversion de configuration [3b, 4]. L'étape 7 s'effectue donc avec cette stéréochimie.

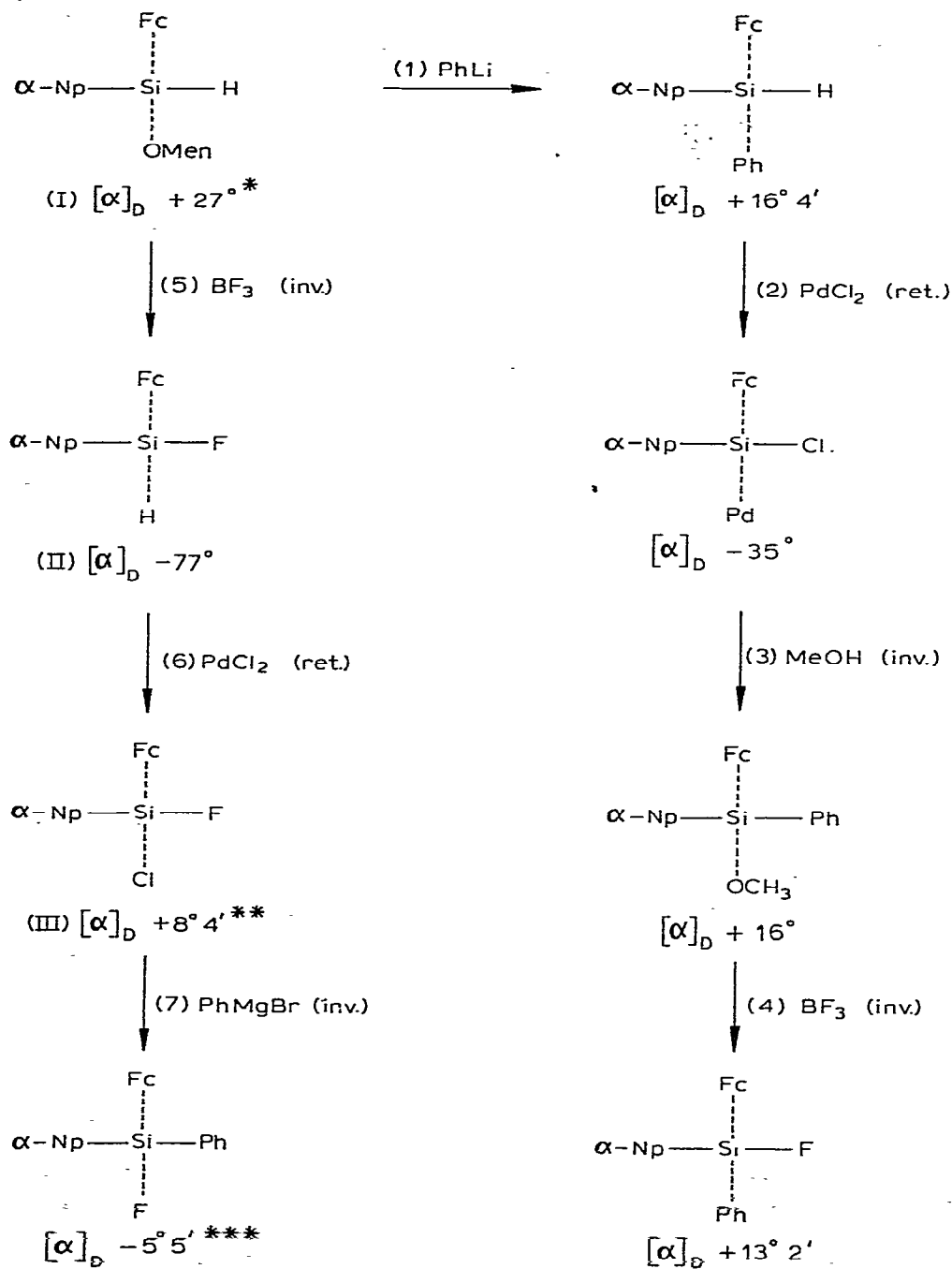


Schéma 1. *Configuration absolue connue [1a]. ** Meilleure rotation optique obtenue. *** La faible rotation optique du fluorosilane provient sans doute du fait que le chlorosilane III se racémise rapidement. $[\alpha]_D$: mesuré dans le benzène.

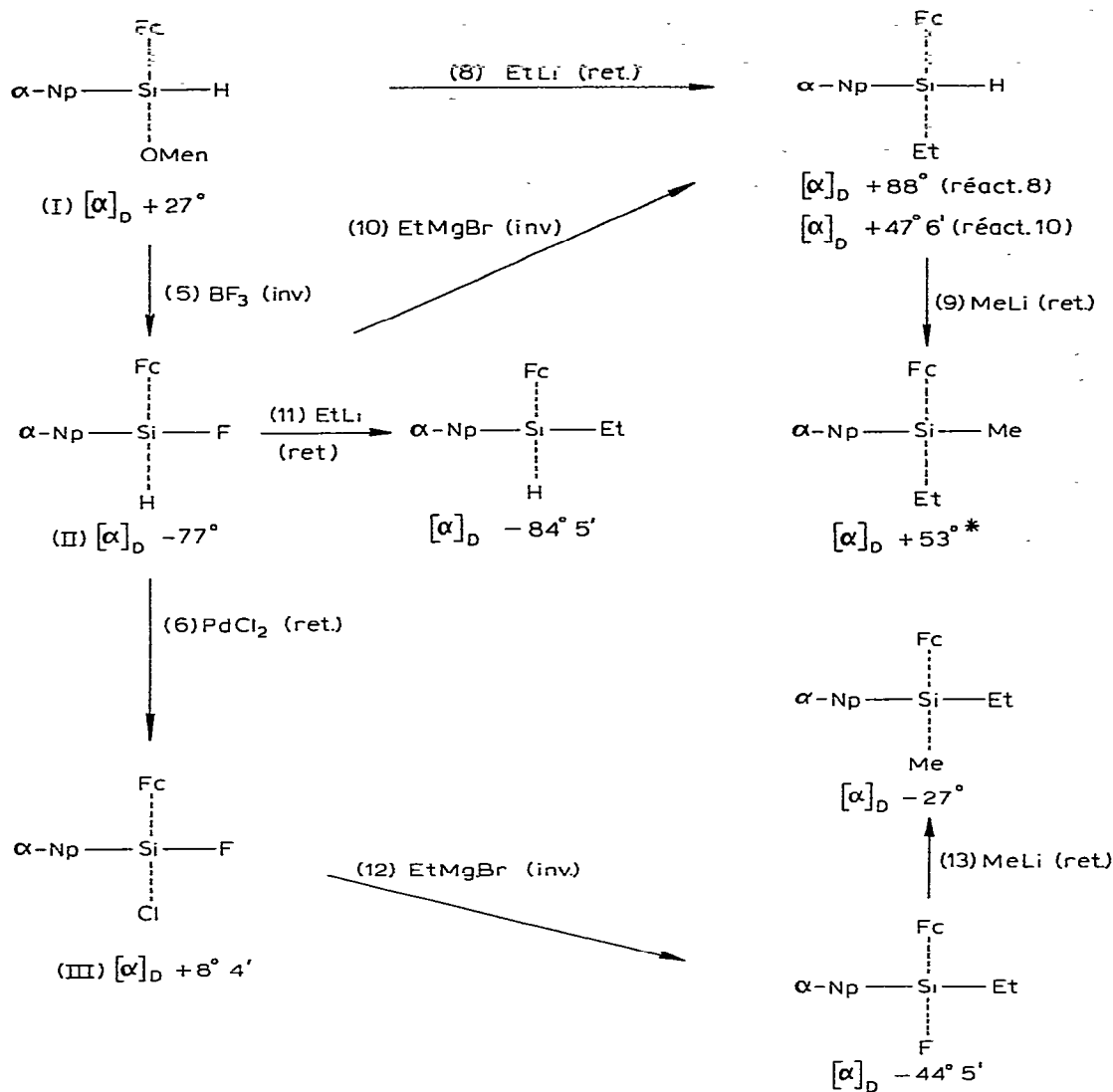


Schéma 2. *La réaction 9 est effectuée à partir du silane $[\alpha]_D + 88^\circ/\text{PhH}$. $[\alpha]_D$: mesuré dans le benzène.

Pour expliquer les résultats expérimentaux deux possibilités sont alors offertes: Étape 5 rétention de configuration et étape 6 inversion de configuration, ou étape 5 inversion de configuration et étape 6 rétention de configuration.

La deuxième hypothèse nous paraît la plus raisonnable puisque les stéréochimies des réactions 5 et 6 seraient alors en accord avec celles observées sur des modèles siliciés monofonctionnels [3,5].

Le Schéma 2 permet d'apporter des arguments en faveur de cette hypothèse.

Les stéréochimie des étapes 8(Rétention), 9(Rétention), 12(Inversion), 13(Rétention) sont connues et démontrées sur des produits analogues [2,6,3b,4].

En outre, le Schéma 2 montre que les étapes 10 et 11 se produisent avec des stéréochimies différentes. Des résultats identiques ont déjà été obtenus avec des fluorosilanes monofonctionnels: les organomagnésiens réagissent avec inversion tandis que les organolithiens provoquent la rétention de configuration [7].

Les résultats expérimentaux du Schéma 2 confirment donc l'inversion de configuration pour l'étape 5 et la rétention de configuration pour l'étape 6.

Bibliographie

- 1 (a) R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C18;
(b) R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35;
(c) R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243;
(d) R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 63.
- 2 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 3 (a) R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289;
(b) R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1490;
(c) R. Corriu et J. Masse, *ibid.*, (1969) 3491.
- 4 (a) L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271;
(b) L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862;
(c) R.J.P. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1497.
- 5 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7061.
- 6 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 79.
- 7 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229.