

Journal of Organometallic Chemistry, 73 (1974) 305-318
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES SUR DES DIALCOXYSILANES CYCLIQUES ET ACYCLIQUES

G. CHAUVIERE, R. CORRIU, A. KPOTON et G. LANNEAU

Laboratoire des Organométalliques associé au C.N.R.S. No. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 — Montpellier-Cédex (France)

(Reçu le 7 janvier 1974)

Summary

The reaction of various organometallics with cyclic and acyclic dialkoxy-silanes has been studied.

In the case of the acyclic compounds, phenyl- α -naphthylmethoxyborneoxy- and phenyl- α -naphthylmethoxycyclohexyloxy-silane, our results confirm those previously observed with phenyl- α -naphthylmethoxymenthoxysilane. The reactions are selective. In ether, aromatic and saturated organomagnesium compounds substitute only the methoxy group with retention, but allylic and benzylic organomagnesium substitute the bulky alkoxy group with inversion.

In THF and DME, irrespective of the type of organomagnesium compound, the methoxy group alone is substituted with retention of configuration.

With the cyclic compounds, 2-methoxy-2-menthoxy-2-silatetrahydronaphthalene and 2-methoxy-2-menthoxy-2-silaindane, both methoxy and menthoxy groups are substituted and our results confirm the tendency of cyclic derivatives to be substituted with retention of configuration.

Résumé

La réaction de divers organométalliques avec des dialcoxysilanes cycliques et acycliques a été étudiée.

Dans le cas des composés acycliques, phényl- α -naphthylméthoxybornéoxy- et phényl- α -naphthylméthoxycyclohexyloxy-silane, nos résultats confirment ceux observés précédemment avec le phényl- α -naphthylméthoxymenthoxysilane. Les réactions sont sélectives. Dans l'éther les organomagnésiens saturés ou aromatiques ne substituent que le groupement méthoxyle avec rétention de configuration tandis que les magnésiens allyliques et benzyliques ne substituent que le groupement alcoxyle volumineux avec inversion. Dans le THF et le DME, quel que soit l'organomagnésien, seul le groupement méthoxyle est substitué avec rétention de configuration.

Avec les composés cycliques, méthoxy-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydronaphtalène et méthoxy-2 menthoxy-2 sila-2 indane, on observe la substitution concurrente des groupements méthoxyle et menthoxyle, et nos résultats confirment la tendance des dérivés cycliques à être substitués avec rétention de configuration.

Introduction

L'étude de la réaction des organométalliques sur les organosilanes bifonctionnels a déjà été abordée au laboratoire [1-3]. En ce qui concerne les dialcoxy-silanes, elle a été effectuée sur le phényl- α -naphtylméthoxyméthoxysilane (I) dont il a été possible de séparer les deux diastéréoisomères.

Nous avons observé que la coupure de la liaison Si-OCH₃ ou Si-OMen était très sélective dans le cas des organomagnésiens [4]. Les résultats ont été analysés en termes généraux de "dureté et mollesse" de l'espèce nucléophile attaquante [4, 5]. Les organomagnésiens α -insaturés, allyliques ou benzyliques, pour lesquels la densité de charge carbanionique est plus délocalisée sont considérés comme des réactifs plutôt "mous" et réagissent avec inversion de configuration, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec les silanes monofonctionnels. Par contre, les organomagnésiens saturés de type relativement plus "dur", substituent le groupement OCH₃ avec rétention.

Nous nous sommes proposé d'examiner la généralité de ces résultats en étendant notre étude à d'autres types de dialcoxy-silanes.

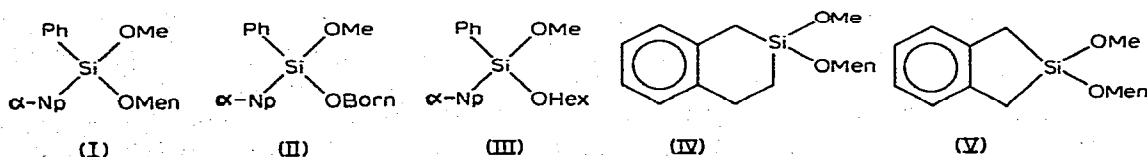
Nous avons tout d'abord examiné les réactions de substitution sur le phényl- α -naphtylméthoxybornéoxysilane (II) et le phényl- α -naphtylméthoxycyclohexoxy-silane (III), où l'on pouvait espérer trouver comme dans le modèle I une bonne sélectivité, étant donné la grande différence d'encombrement stérique des deux groupements à substituer.

D'autre part, connaissant les modifications apportées par un cycle à la réactivité et à la stéréochimie des substitutions nucléophiles tant au niveau du silicium [7, 8] que du phosphore [9], nous avons examiné son influence sur la sélectivité de la substitution des groupements OMe et OMen avec le méthoxy-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydronaphtalène (IV) et le méthoxy-2 menthoxy-2 sila-2 indane (V).

Résultats

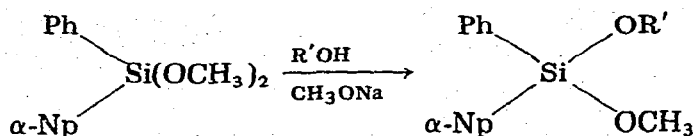
I. Préparation des dialcoxy-silanes

Nous avons synthétisé les dialcoxy-silanes II-V*.

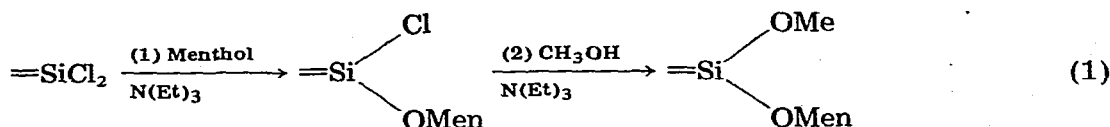


Les composés II et III ont été synthétisés à partir du dérivé diméthoxylé correspondant par la méthode d'échange [6] en présence de CH₃ONa.

* OMen = Menthoxy, OBorn = Bornéoxy, OHex = Cyclohexyloxy.

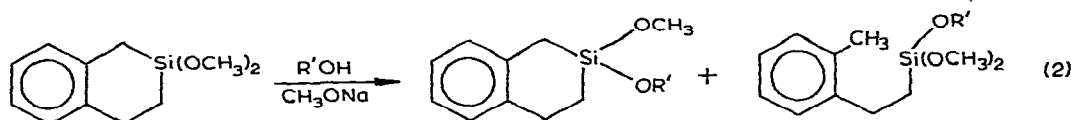


Les composés IV et V ont été obtenus à partir des dichlorosilanes correspondants dont les préparations ont déjà été décrites [11, 12]. On fait réagir en premier lieu le menthol, puis le méthanol en présence de triéthylamine pour éliminer HCl formé (Eqn. 1).



L'ordre de ces réactions est important, car le menthol, réactif encombré, ne substitue qu'un seul atome de chlore, tandis que le méthanol serait susceptible de substituer directement les deux (Schéma 1).

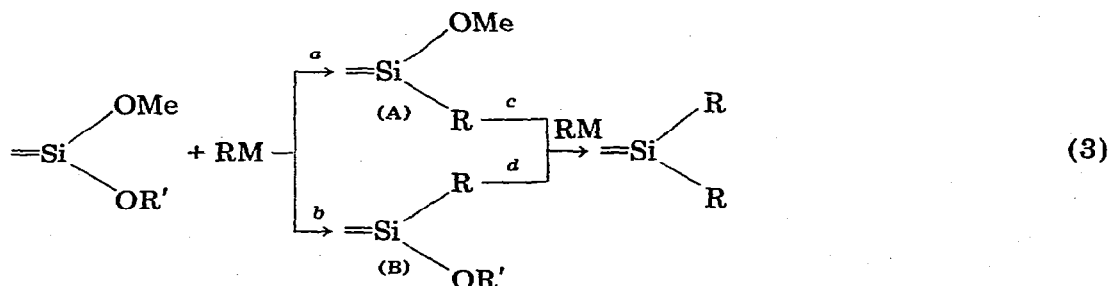
La méthode d'échange [5] n'a pas été appliquée pour les composés cycliques IV et V, car elle conduit à côté du composé attendu, à un produit d'ouverture du cycle (Eqn. 2).



La méthode de double substitution du dichlorosilane n'a pas été utilisée pour la préparation des composés II et III, car il est plus facile de préparer le phényl- α -naphtyldiméthoxysilane que le dichlorosilane correspondant.

II. Action des organométalliques sur les dialcoxysilanes

Les organométalliques peuvent réagir avec les dialcoxysilanes en substituant l'un ou l'autre des groupements alcoyles (réaction *a* ou *b*). On peut aussi observer la formation de silane tétrasubstitué, résultant de l'action ultérieure de l'organométallique sur les alcoxysilanes intermédiaires A et B (Eqn. 3).



L'étape *c* est en général plus rapide que l'étape *a*, en particulier, dans le cas des silanes cycliques IV et V pour lesquels on n'observe jamais la formation des méthoxysilanes. Toutefois, dans le cas des silanes acycliques II et III, l'étape *c* n'est pas suffisamment rapide pour que tout le méthoxysilane soit transformé en tétraalkylsilane.

TABLEAU 1
 COMPORTEMENT DE II ET III VIS-A-VIS DES ORGANOMAGNESIENS SATURES, VINyliQUES
 OU AROMATIQUES

Organo- magnésien	Solvant	Produits obtenus			
		avec II	durée du reflux	avec III	durée du reflux
MeMgBr	THF	$\begin{array}{l} \text{OBorn} \\ \text{=Si} \\ \text{Me} \end{array}$	2 j	$\begin{array}{l} \text{OHex} \\ \text{=Si} \\ \text{Me} \end{array} + \text{=SiMe}_2$ (75%) (25%)	6 h
EtMgBr	THF	$\begin{array}{l} \text{OBorn} \\ \text{=Si} \\ \text{Et} \end{array}$	3 j		
$\text{CH}_2=\text{CHMg-Br}$	THF	$\begin{array}{l} \text{OBorn} \\ \text{=Si} \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	10 h		
PhMgBr	Ether	$\begin{array}{l} \text{OBorn} \\ \text{=Si} \\ \text{Ph} \end{array}$	4 j	$\begin{array}{l} \text{OHex} \\ \text{=Si} \\ \text{Ph} \end{array}$	7 j
PhMgBr	THF	$\begin{array}{l} \text{OBorn} \\ \text{=Si} \\ \text{Ph} \end{array}$	40 h	$\begin{array}{l} \text{OHex} \\ \text{=Si} \\ \text{Ph} \end{array}$	5 j

Par ailleurs, en faisant réagir les organométalliques étudiés avec les produits intermédiaires (A) et (B) nous avons observé que la vitesse de substitution du méthoxysilane (A) (réaction *c*) dans tous les cas est beaucoup plus grande que celle de (B) (réaction *d*).

Ainsi, le tétraalkylsilane résulte uniquement de la réaction *c*, et sa proportion dans le mélange réactionnel correspond à la formation de (A), c'est-à-dire à la proportion de substitution du groupement OR' le plus volumineux dans le composé bifonctionnel de départ.

(a) *Action des organomagnésiens sur les dialcoxysilanes acycliques II et III.*
 L'action des organomagnésiens saturés, vinyliques ou aromatiques a été résumée dans le Tableau 1, celle des organomagnésiens allylique et benzylique dans le Tableau 2.

La préparation des composés de référence est donnée dans la partie expérimentale.

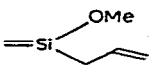
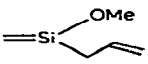
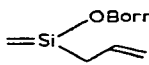
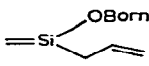
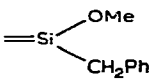
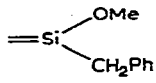
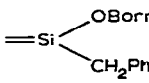
On constate qu'avec les organomagnésiens aliphatiques, vinyliques ou aromatiques seul le groupement OMe est substitué. Par contre, dans le cas des magnésiens allylique et benzylique en solution dans l'éther, on substitue préférentiellement le groupement encombrant (OBorn ou OHex).

Dans le THF ou le DME c'est uniquement sur le groupement OMe que s'effectue la réaction.

(b). *Action des organomagnésiens sur le dialcoxysilane IV.* Nos résultats sont consignés dans le Tableau 3. Nous constatons que, dans tous les cas, la substitution du groupement OMe est prépondérante, sinon exclusive; c'est seulement dans le cas de la réaction du Grignard d'allyle en solution étherée que nous observons 20% de substitution du groupement OMen.

TABLEAU 2

COMPORTEMENT DE II ET III VIS-A-VIS DES ORGANOMAGNÉSIENS ALLYLIQUE ET BENZYLIQUE

Organomagnésien Solvant	Produits obtenus					
	avec II		durée du reflux	avec III	durée du reflux	
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr Ether		+	Si (—CH=CH ₂) ₂	7j		2j
	(50%)		(50%)			
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr THF				6j		
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr DME				3j		
PhCH ₂ MgCl Ether				12j		7j
PhCH ₂ MgCl THF				8j		

(c). Action des organométalliques allyliques et *n*-propyliques sur les dialcoxy-silanes cycliques IV et V. Afin d'examiner l'influence de la taille du cycle sur la sélectivité de substitution des groupements OMe et OMen, nous avons fait réagir dans des conditions opératoires comparables divers organométalliques propyliques et allyliques avec les silanes IV et V.

Nous avons utilisé ces deux types d'organométalliques dont les radicaux hydrocarbonés ont un encombrement comparable mais dont la densité de charge carbanionique est différente.

Nous savons [4, 5] que les organomagnésiens saturés plus "durs" réagissent différemment des allyliques plus "mous" avec le méthoxyméthoxysilane (I). Ces derniers réactifs tendent à orienter la stéréochimie vers l'inversion de configuration, les premiers réagissant de préférence avec rétention.

Nos résultats sont rapportés dans les Tableaux 4 et 5.

Discussion

Nous discuterons nos résultats, d'abord dans le cas des composés acycliques II et III, ensuite, dans le cas des composés IV et V.

I. Cas des composés acycliques II et III

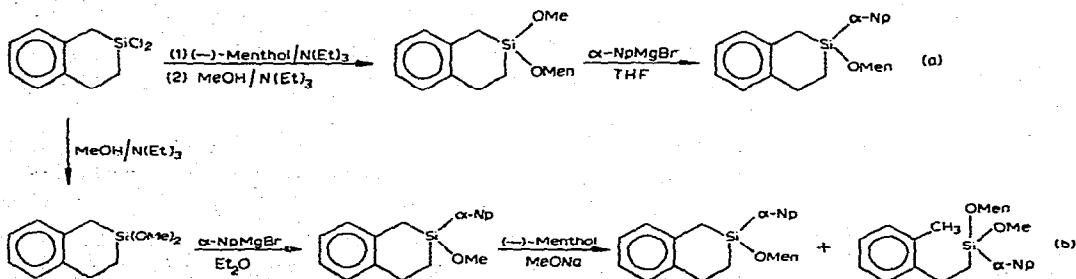
Nos résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus précédemment avec le phényl- α -naphthylméthoxyméthoxy silane (I) [1].

TABLEAU 3

REACTION DE IV AVEC LES ORGANOMAGNESIENS

Organo-magnésien	Produits de réaction					
	dans Et ₂ O	durée	dans THF	durée	dans DME	durée
EtMgBr			$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	8h	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{Et} \end{array}$	15 min
PhMgBr			$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	6h		
$\alpha\text{-NpMgBr}$			$\begin{array}{l} \text{OMen}^{\alpha} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \alpha\text{-Np} \end{array}$	20h		
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{array}$ (80%)	4j	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{array}$ (90%)	2j	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{array}$ (99%)	24h
	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{array}$ (20%)		$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{array}$ (10%)		$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \end{array}$ (1%)	
PhCH_2MgCl	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$ (20%)	10i	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$	6j	$\begin{array}{l} \text{OMen} \\ \\ =\text{Si} \\ \\ \text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$	4j

^a Notons que cette méthode (a) constitue la synthèse la plus efficace du α -naphtyl-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4, naphthalène, obtenu ici en deux étapes à partir du dichlorosilane et dédoublé avec un rendement de 60%.



L'ancienne méthode (b) n'y conduisait qu'en trois étapes avec un rendement de dédoublement de 15 à 20% la réaction d'échange de OMe par le (-)-menthol donnant beaucoup de produit d'ouverture de cycle [24].

TABLEAU 4

ACTION DES ORGANOMETALLIQUES n-PROPYLIQUES SUR IV ET V

Organométallique	Solvant	IV =Si(n-Pr) ₂	IV =Si $\begin{matrix} \text{n-Pr} \\ \text{OMe} \end{matrix}$	V =Si(n-Pr) ₂	V =Si $\begin{matrix} \text{n-Pr} \\ \text{OMe} \end{matrix}$
n-PrMgBr	Ether	5	95	12	88
(n-Pr) ₂ Mg	Ether	10	90	12	88
n-PrMgBr	DME	1	99	7	93
n-PrMgBr	THF	4	96	7	93
n-PrNa	Hexane	6	94	7	93
n-PrLi	TMEDA, -70°C	11	89	9	91
n-PrLi	Ether, -70°C	15	85	15	85

Les organomagnésiens saturés ou aromatiques réactifs assez "durs", substituent le groupement OMe, tandis que les organomagnésiens α -insaturés en solution dans l'éther, réactifs plus "mous" que les précédents, ne substituent que le groupement volumineux O_{Born} ou OHex.

Etant donné la similitude de structure des composés II et III et du composé I, nous pensons qu'il est raisonnable d'admettre que la stéréochimie de ces réactions est la même que celle démontrée dans ce dernier cas. La substitution du groupement OMe s'effectue avec rétention, tandis que la substitution du groupement le plus volumineux s'effectue avec inversion de la configuration.

Il faut souligner l'effet de solvant observé. Il est analogue à tous ceux obtenus dans le cas des réactions d'organomagnésiens sur les silanes monofonctionnels [13] et bifonctionnels [6].

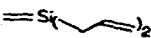
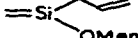


Les organomagnésiens α -insaturés allylique et benzylique en solution dans le THF ou le DME, solvants plus basiques que l'éther, deviennent suffisamment "durs" pour réagir comme les organomagnésiens saturés, en ne substituant que le groupement OMe.

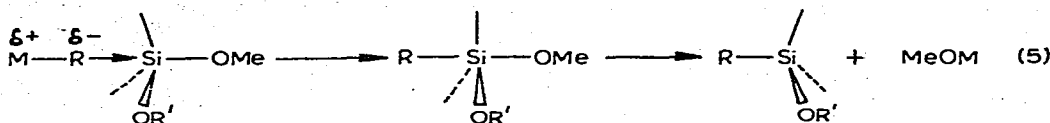
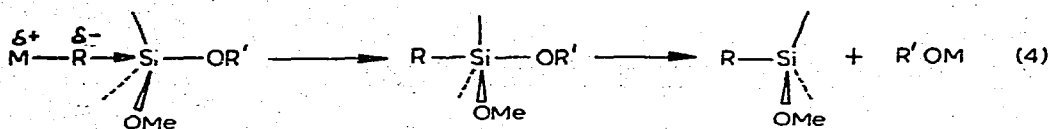
Nous interprétons nos résultats par les deux mécanismes avancés précédemment dans le cas du composé I [6].

La substitution du groupement encombrant OR' avec inversion, suppose l'attaque lente de l'organométallique pour donner un intermédiaire pentacoordonné [14] qui élimine ensuite axialement le groupement OR' (cf. Eqn. 4).

TABLEAU 5

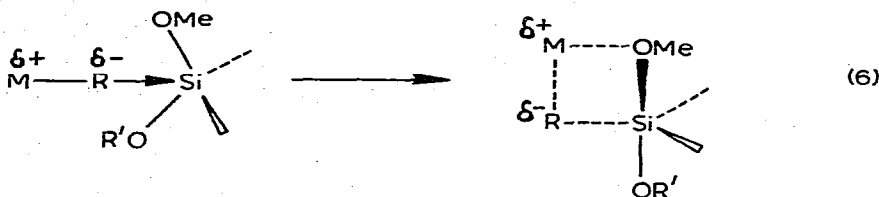
ACTION DES ORGANOMAGNESIENS ALLYLIQUES SUR IV ET V

Organomagnésien	Solvant	IV 	IV 	V 	V 
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	Ether	20	80	30	70
(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ Mg	Ether	40	60	15	85
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	DME	1	99	13	87
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	THF	10	90	10	90



L'autre possibilité, la substitution du OMe avec inversion (Eqn. 5) est défavorisée par rapport à la précédente. Les interactions stériques entre l'organométallique et le groupement OMe équatorial sont en effet inférieures à celles de l'organométallique avec le groupement OR' volumineux.

Le mécanisme de la substitution du groupement OMe avec rétention implique une attaque équatoriale de l'organométallique conduisant à l'intermédiaire bipyramidal le plus stable ayant les deux groupements électronégatifs en position axiale [14, 15] (Eqn. 6).



Nous expliquons la sélectivité de la substitution par la gêne stérique plus grande que présente le groupement OR' à l'assistance électrophile par l'atome de magnésium du réactif de Grignard. Rappelons que dans le cas des organolithiens, réactifs plus "durs" pour lesquels le métal Li⁺ a moins d'aptitude à l'assistance électrophile, il a été observé que la réaction était moins sélective [6].

II. Cas des composés cycliques IV et V

Nous devons tout d'abord souligner que ces substrats sont plus réactifs vis à vis des organomagnésiens que les composés acycliques.

Ainsi avec le bromure de propylmagnésium dans l'éther, la réaction n'est totale qu'après cinq jours au reflux du solvant avec le composé I, alors qu'avec le composé IV elle est terminée au bout de 3 jours à la température ambiante.

Nous pouvons attribuer ce phénomène à une plus grande accessibilité stérique de l'atome de silicium dans ce composé. Un tel accroissement de réactivité a d'ailleurs été signalé précédemment pour des composés de cette série [7].

Notons également que le composé cyclique V est beaucoup plus réactif que le composé IV. Avec le bromure de propylmagnésium dans l'éther, la réaction est terminée au bout de 10 minutes avec le composé V, alors qu'elle nécessite 3 jours avec le composé IV.

Cette accélération est en accord avec celle qui a déjà été observée dans le cas des dérivés phosphorés [9, 19].

En ce qui concerne la stéréochimie, nous n'avons pas ici, contrairement au cas des composés acycliques II et III de modèle bifonctionnel de structure similaire qui puisse nous servir de référence.

Cependant il ne nous paraît pas déraisonnable d'admettre que pour ces deux composés cycliques IV et V, la substitution par les organométalliques des deux groupements OMe et OMen se fasse avec rétention de configuration. Les arguments suivants vont à l'appui de cette hypothèse:

Tout d'abord, il est connu qu'avec les composés cycliques sila-2 tétrahydronaphtaléniques monofonctionnels [7] la stéréochimie de ces substitutions tend vers la rétention comparativement à celle observée avec des silanes acycliques [16, 17]. Cette tendance est encore accrue dans les composés cycliques du type silaacénaphténique [23] pour lesquels toutes les réactions étudiées ont lieu avec rétention de configuration. Un phénomène identique se manifeste dans le cas des substitutions nucléophiles sur les dérivés phosphorés cycliques [18]. Il est donc tout à fait plausible que la substitution des groupements OMe et OMen dans les composés cycliques IV et V se fasse avec rétention de configuration. En effet, vis à vis des organométalliques ces composés ont un comportement comparable comme on peut le voir dans les Tableaux 4 et 5. Contrairement aux cas des composés bifonctionnels acycliques dont la substitution est sélective, il y a toujours dans ces cas, coupure concurrente des deux groupements OMe et OMen.

En outre, dans le cas de la réaction du bromure d'allylmagnésium, le passage de l'éther au THF ne provoque pas le changement du groupement substitué. Avec les composés IV et V, on observe une coupure concurrente des deux groupements dans ces deux solvants alors qu'avec les composés acycliques I, II et III dans l'éther c'est uniquement le groupement le plus volumineux qui est substitué avec inversion de configuration tandis que dans le THF, c'est uniquement le groupement OMe qui est substitué avec rétention (Tableau 2) [6].

Soulignons enfin que les bromures de propyl- et d'allylmagnésium dans l'éther se comportent de façon similaire vis à vis des composés IV et V alors qu'ils réagissent très différemment avec les dialcoxysilanes acycliques. L'organomagnésien propylique réagit toujours et dans tous les cas avec rétention de configuration. L'identité de comportement des deux organomagnésiens vis-à-vis des substrats IV et V est une bonne confirmation de notre hypothèse: substitution des deux groupements avec rétention de configuration.

Nos résultats généralisent donc ceux observés précédemment avec le dialcoxysilane I, à savoir qu'en série acyclique les organomagnésiens α -insaturés dans l'éther substituent sélectivement le groupement alcoxyle le plus volumineux et que les organomagnésiens saturés ou aromatiques substituent uniquement le plus petit.

Dans le cas de la substitution des dialcoxysilanes cycliques IV et V nos résultats confirment le glissement de la stéréochimie vers la rétention déjà observé avec des composés organosiliciés [7, 23] et phosphorés [19, 9].

Nous nous proposons d'entreprendre des études stéréochimiques plus poussées pour préciser le mécanisme de ces réactions.

Partie expérimentale

I. Généralités

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian T-60, dans le CCl_4 , avec le TMS comme étalon interne.

Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au TMS. A côté des δ , on exprime le nombre de protons ($n\text{H}$) auxquels correspondent l'intensité du signal et sa nature (s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet).

Les points de fusion ont été mesurés sur l'appareil du Dr. Tottoli et ne sont pas corrigés.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 257.

L'analyse chromatographique a été effectuée au moyen d'un appareil Inter-smat IGC 12M, muni d'un détecteur à catharomètre et d'une colonne SE 30 de longueur 3 m et de diamètre 1/8 pouce. Chaque pic a été identifié par comparaison des temps de rétention avec l'échantillon authentique et par addition de ce dernier.

Les pourcentages des différents composés sont calculés comme étant proportionnels au produit de la hauteur du pic par le temps de rétention [25, 26].

Les réactions ont été faites sous atmosphère d'azote sec désoxygéné par une solution magnésienne.

Excepté la magnésien de vinyle qui a été préparé directement dans le THF, tous les autres ont été d'abord préparés dans Et_2O suivant la méthode classique, puis l'échange de solvant de l'éther au THF ou au DME a été effectué en distillant l'éther sous atmosphère d'azote sec.

Les magnésiens d'allyle et de benzyle préparés directement dans le THF (mauvais rendements) ont donné avec les silanes II et IV les mêmes produits que dans le cas de magnésiens changés de solvant.

Le propylsodium a été préparé par action de Na sur le dipropylmercure [20].

Toutes les réactions rapportées sont totales avec des rendements quantitatifs, excepté la réaction de PhCH_2MgCl dans l'éther avec le silane IV.

Les réactions des organométalliques sur les divers dialcoxsilanes une fois terminées, ont été hydrolysées avec une solution 10% de HCl. La phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 et les solvants évaporés.

II. Préparation des produits

(a) *Préparation du Ph- α -NpSi(OMe)(OBorn) (II)*. Dans un ballon à trois tubulures, on dissout 30.8 g de bornéol (0.2 mole) dans 200 ml de toluène, du méthano-late MeONa (100 mg de sodium dissous dans 3 ml de méthanol) et on chauffe à 60°C pendant 45 minutes; on ajoute ensuite 58.8 g (0.2 mole) de Ph- α -NpSi(OMe)₂ dissous dans 100 ml de toluène et on chauffe progressivement pour distiller l'azéotrope méthanol—toluène à 63°C. On distille l'azéotrope lentement (8 h) puis, après refroidissement, on hydrolyse avec HCl 10%. On décante, on extrait la phase aqueuse à l'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et on chasse le solvant.

Le Ph- α -NpSi(OMe)(OBorn) distille à 195°C sous 25 mm de Hg (rdt. 80%). Cristallisation dans le pentane: F 78°C. IR: Si—O 1070—1085 cm^{-1} . RMN: δ 7.7 ppm (12 H, m); 3.6 (3 H, s); 1.5 (16 H, m). Analyse trouvé: C, 77.80; H, 7.91; Si, 6.82. $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 77.83; H, 7.74; Si, 6.74%.

(b) *Préparation du Ph- α -NpSi(OMe)(OHex) (III)*. Même mode opératoire que pour le composé II. Rdt. 60%, Eb. 180°C/0.1 mm Hg. IR: Si—O à 1080 cm^{-1} . RMN: δ 7.7 ppm (12 H, m); 3.9 (1 H, m); 3.5 (3 H, s); 1.4 (10 H, m). Analyse trouvé: C, 75.90; H, 7.12; Si, 8.04. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 76.19; H, 7.23; Si, 7.75%.

(c) *Préparation du menthoxy-2 méthoxy-2 sila-2 tétrahydro 1,2,3,4-naphtalène (IV)*. On met dans un ballon tricol muni d'un agitateur mécanique, 65.1 g (0.3 mole) de dichloro-2,2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène dissous dans 300

ml d'éther anhydre et on y ajoute goutte à goutte un mélange équimoléculaire de 46.8 g (0.3 mole) de (—)-menthol et 30.3 g (0.3 mole) de triéthylamine dilué dans 200 ml d'éther anhydre. 1 h après, on commence l'addition dans les mêmes conditions d'un mélange de 9.6 g (0.3 mole) de méthanol et 30.3 g (0.3 mole) de triéthylamine dilué dans 200 ml d'éther.

On laisse agiter 2 h après l'addition puis on filtre sur un verre fritté le chlorhydrate de triéthylamine. On lave à HCl 10%, puis à l'eau la phase étherée. On sèche sur Na_2SO_4 et on chasse l'éther.

Le produit distille à 145°C sous 0.3 mm Hg, Rdt. par rapport au dichlorosilane: 80%. IR: Si—O 1070—1080 cm^{-1} . RMN: δ 7 ppm (4 H, s); 3.4 (OMe); 2.8 (2 H, t). Analyse trouvé: C, 72.37; H, 9.59; Si, 8.35. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 72.23; H, 9.70; Si, 8.45%.

(d) *Préparation du menthoxy-2 methoxy-2 sila-2 indane (V)*. Même mode opératoire que pour IV. Rdt. 70%, Eb. $145^\circ/0.5$ mm Hg. IR: Si—O 1070 cm^{-1} . RMN: δ 7.0 ppm (4 H, s); 3.6 (1 H, m); 3.4 (3 H, s); 1.9 (4 H, s); 1.2 (18 H, m). Analyse trouvé: C, 72.05; H, 9.25; Si, 9.15. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 71.75; H, 9.43; Si, 8.80%.

(e) *Préparation du diphényl α -naphtyl bornéoxysilane*. A une solution de 4.16 g (0.010 M) du dialcoxysilane II dans 50 ml de THF, on ajoute un excès (0.025 mole) de PhMgBr dans le même solvant. Après 40 h de reflux la réaction est terminée. On hydrolyse; la phase organique est séchée, le solvant chassé et le résidu distillé à $230^\circ\text{C}/0.15$ mm Hg. Le produit est recristallisé dans le pentane: F. 111°C . IR: Si—O 1070—1085 cm^{-1} , Si—Ph 1110 cm^{-1} . RMN: δ 7.7 ppm (17 H, m), 4.2 (1 H, m), 1.2 (16 H, m). Analyse trouvé: C, 83.22; H, 7.67; Si, 5.98. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{OSi}$ calc.: C, 83.06; H, 7.40; Si, 6.07%.

(f) *Le diphényl α -naphtylcyclohexoxysilane* a été obtenu par l'action d'un excès de PhMgBr (0.04 mole) dans le THF sur 8 g (0.022 mole) du dialcoxysilane III au bout de 5 jours de reflux du THF. Cristallisation dans le pentane: F. 76°C . IR: Si—O 1085; Si—Ph 1110 cm^{-1} . Analyse trouvé: C, 82.33; H, 6.64; Si, 6.76. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{OSi}$ calc.: C, 82.30; H, 6.91; Si, 6.87%. RMN: δ 7.7 ppm (17 H, m); 3.9 (1 H, m); 1.5 (10 H, m).

(g) *Le vinylphényl α -naphtylbornéoxysilane* a été préparé par action de 0.020 mole de magnésien vinylique sur 0.010 mole du composé II au reflux du THF (10 h). Le produit est chromatographié sur gel de silice. IR: Si—O 1070—1085; Si—Ph 1110; vinyle 1585 cm^{-1} RMN: δ 7.7 ppm (12 H, m); 6.1 (3 H, m); 4.1 (1 H, m); 1.2 (16 H, m).

(h) *Le phényl- α -naphtylallylbornéoxysilane* a été préparé par action de 0.016 mole de bromure d'allylmagnésium dans le THF sur 0.010 mole du dialcoxysilane II au reflex du THF (6 jours).

Le produit est purifié par chromatographie sur alumine acide, éluant benzène/pentane (50/50). IR: Si—O 1070—1085 cm^{-1} ; Si—Ph 1110; allyle 1625 cm^{-1} . RMN: δ 7.7 ppm (12 H, m); 5.8 (1 H, m); 4.8 (2 H, m); 4.1 (1 H, m); 2.3 (2 H, d). Analyse trouvé: C, 81.06; H, 7.96; Si, 6.42. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{OSi}$ calc.: C, 81.63; H, 8.03; Si, 6.58%.

(i) *Le benzylphényl- α -naphtylbornéoxysilane* a été synthétisé comme ci-dessus dans le THF à reflux (8 jours) par l'action de PhCH₂MgCl en excès (0.045 mole) sur le silane II (0.015 mole). IR: Si—O 1070—1085; Si—CH₂—Ph 1490 cm^{-1} . RMN: δ 7.5 ppm (17 H, m); 4 (1 H, m); 2.8 (2 H, s); 1.2 (16 H, m). Analyse trouvé: C, 84.48; H, 7.81. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{OSi}$ calc.: C, 83.13; H, 7.61%.

(j) *L'Éthylphényl naphtylbornéoxysilane* résulte de l'action de EtMgBr (0.032 mole) sur le composé II (0.020 mole) dans le THF au reflux (3 jours). Eb. 200°/0.2 mm Hg. IR: Si—O 1070—1085; Si—Ph 1110 cm^{-1} . RMN: δ 7.7 ppm (12 H, m); 4 (1 H, m); 1.2 (21 H, m). Analyse trouvé: C, 81.18; H, 8.21. $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{OSi}$ calc.: C, 81.10; H, 8.26%.

(k) *Le méthylphényl- α -naphtylcyclohexoxysilane* a été obtenu par l'action d'un excès (0.018 mole) de CH_3MgBr dans le THF au reflux (6 h) sur le silane III (0.014 mole). Le produit est chromatographié sur alumine acide, éluant benzène/pentane (50/50). IR: Si—O 1070—1085; Si—Ph 1110; Si—Me 1250 cm^{-1} . RMN: δ 7.7 ppm (12 H, m); 3.8 (1 H, m); 1.4 (10 H, m); 0.8 (3 H, s).

(l) *Le méthyl phényl- α -naphtylbornéoxysilane* a été obtenu de la même manière, à partir du silane II (20 mmole), la solution de CH_3MgBr en excès (120 mmole) dans le THF restant au reflux (2 jours). Le produit est chromatographié sur alumine acide comme précédemment. IR: Si—O 1070—1085; Si—Ph 1110; Si—Me 1250 cm^{-1} . RMN: δ 7.5 ppm (12 H, m); 4 (1 H, m); 1.2 (19 H, m). Analyse trouvé: C, 81.19; H, 8.10. $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{OSi}$ calc.: C, 80.94; H, 8.05%.

(m) *Le diméthylphényl- α -naphtylsilane* a déjà été préparé au laboratoire de même que le diallylphényl- α -naphtylsilane et l'allylphényl- α -naphtylméthoxysilane [1].

(n) *Le diméthoxy-2,2 sila-2 indane* a été préparé à partir du dichlore-2,2 sila-2 indane comme décrit précédemment [2].

(o) *L'allyl-2 menthoxy-2 sila-2 indane* a été obtenu à partir du composé V par action de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ dans l'éther. La réaction est terminée au bout de 10 min le produit a été purifié par chromatographie préparative sur plaque avec éluant, éther pétrole—benzène (90/10). RMN: δ 7 ppm (4 H, m); 5.7 (1 H, m); 4.9 (2 H, m); 3.4 (1 H, m); 2 (4 H, s); 1.2 (20 H, m). Analyse trouvé: C, 77.11; H, 9.51; Si, 8.13. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{OSi}$ calc.: C, 76.77; H, 9.80; Si, 8.54%.

(p) *Le diallyl-2,2 sila-2 indane* a été obtenu à partir du diméthoxy-2,2 sila-2 indane et du bromure d'allylmagnésium. La réaction est instantanée. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre, éluant éther de pétrole—benzène 90/10. RMN: δ 7 ppm (4 H, m); 5.7 (2 H, m); 4.9 (4 H, m); 2 (4 H, s); 1.7 (4 H, d). Analyse trouvé: C, 78.7; H, 8.23; Si, 12.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Si}$ calc.: C, 78.1; H, 8.37; Si, 13.48%.

(q) *Le propyl-2 menthoxy-2 sila-2 indane* résulte de l'action du bromure de propyl magnésium dans l'éther sur V (réaction totale en 15 min). Le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre, éluant éther pétrole—benzène, 90/10. RMN: δ 7 ppm (4 H, m); 3.4 (1 H, m); 2 (4 H, s); 1.2 (25 H, m). Analyse trouvé: C, 75.81; H, 10.22; Si, 8.21. $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{OSi}$ calc.: C, 76.36; H, 10.00; Si, 8.78%.

(r) *Le dipropyl-2,2 sila-2 indane* a été préparé à partir du diméthoxy-2,2 sila-2 indane et du bromure de propylmagnésium dans l'éther. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne, comme ci-dessus. RMN: δ 7 ppm (4 H, m); 2 (4 H, s); 1 (14 H, m). Analyse trouvé: C, 77.4; H, 10.03; Si, 12.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Si}$ calc.: C, 76.7; H, 10.04; Si, 13.24%.

(s) *Le propyl-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydronaphtalène* a été préparé par action du bromure de propylmagnésium dans le DME sur IV. La réaction est terminée au bout de 15 min (dans l'éther, il faut une semaine). Le produit de réaction, après traitement habituel, est purifié par chromatographie sur colonne

d'alumine acide, éluant benzène—éther pétrole 20/80. RMN: δ 7 ppm (4 H, s); 3.2 (1 H, m); 2.7 (2 H, m); 2 (2 H, s); 1 (20 H, m). Analyse trouvé: C, 76.25; H, 10.20; Si, 7.80. $C_{22}H_{36}OSi$ calc.: C, 76.68; H, 10.53; Si, 8.15%.

(t) *Le dipropyl-2,2 sila-2 tétrahydronaphtalène* a été préparé à partir du diméthoxy-2,2 sila-2 tétrahydronaphtalène et du bromure de propylmagnésium dans l'éther. Purification habituelle sur colonne d'alumine neutre éluant benzène—éther pétrole (10/90). RMN: δ 7 ppm (4 H, s); 2.6 (2 H, t); 1.9 (2 H, s).

(u) *L'allyl-2-menthoxy-2 sila-2 tétrahydronaphtalène* résulte de la menthanolyse de l'allyl-2 chloro-2 sila-2 tétrahydronaphtalène, dans l'éther en présence d'un équivalent de NEt_3 . Le produit distille à 150° sous 0.15 mm. Rdt. 90%. RMN: δ 7 ppm (4 H, s); 5.6 (1 H, m); 4.8 (2 H, m); 3.3 (1 H, m); 2.7 (2 H, t); 2.1 (2 H, s); 1.3 (22 H, m). Analyse trouvé: C, 77.84; H, 10.04; Si, 7.90. $C_{22}H_{34}OSi$ calc.: C, 77.12; H, 10.00; Si, 8.20%.

(v) *Diallyl-2,2 sila-2 tétrahydronaphtalène*. On additionne au diméthoxy-2,2 sila-2 tétrahydronaphtalène, dans l'éther deux équivalents de bromure d'allylmagnésium. Après traitement habituel on distille le produit à 155° sous 15 mm. Rdt. 60%. RMN: δ 7 ppm (4 H, s); 5.6 (1 H, m); 4.8 (2 H, m); 2.7 (2 H, t); 1.9 (2 H, s); 0.8 (2 H, t); 1.5 (2 H, d).

(w) *Ethyl-2-menthoxy-2-sila-2-tétrahydronaphtalène*. On fait réagir le bromure d'éthyl magnésium (0.048 mole) à la température ambiante dans le THF (40 heures) sur le composé IV (0.030 mole). Après hydrolyse et traitement habituel, on distille le produit. Eb. $145^\circ/0.15$ mm Hg. IR: Si—O 1070 cm^{-1} . RMN: δ 7 ppm (4 H, s); 3.3 (1 H, m); 2.8 (2 H, t); 1.2 (27 H, m). Analyse trouvé: C, 74.77; H, 10.55. $C_{21}H_{34}OSi$ calc.: C, 76.29; H, 10.37%.

(x) *Phényl-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydronaphtalène*. Le bromure de phénylmagnésium (0.06 mole) dans le THF à température ambiante est condensé avec IV (0.03 mole). La réaction dure 6 h. Le produit obtenu après hydrolyse et traitement habituel distille à $180^\circ/0.20$ mm Hg. RMN: δ 7 ppm (9 H, m); 3.5 (1 H, m); 3 (2 H, t); 2.4 (2 H, s); 0.8 (20 H, m). Analyse trouvé: C, 79.16; H, 9.08. $C_{25}H_{34}OSi$ calc.: C, 79.30; H, 9.05%.

(y) *Benzyl-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydronaphtalène*. On dissout le benzyl-2-chloro-2-sila-2 tétrahydronaphtalène dans l'éther et on y ajoute un équivalent d'un mélange équimoléculaire de menthol et de triéthylamine. Le produit distille à $178^\circ/0.15$ mm Hg. Rdt. 90%. RMN: δ 7 ppm (9 H, m); 3.2 (1 H, m); 2.6 (2 H, t); 1.9 (2 H, s); 0.8 (20 H, m). Analyse trouvé: C, 79.74; H, 9.49; Si, 7.08. $C_{26}H_{36}OSi$ calc.: C, 79.52; H, 9.24; Si, 7.15%.

(z) *α -Naphtyl-2 menthoxy-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène*. Ce composé déjà préparé au laboratoire a été obtenu avec un meilleur rendement par action du bromure de naphtylmagnésium au reflux du THF pendant 20 h sur le composé IV.

Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G.L. Royo, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 35.
- 2 R. Corriu, G. Lanneau et G. Royo, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (1968) 458.
- 3 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1971) 2771.
- 4 O. Eisenstein, J.M. Lefour, C. Minot, N. Trong Anh et G. Soussan, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **274** (1972) 1310.
- 5 J. Syden Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3871.

- 6 G. Lanneau, Thèse d'Etat, 1972, Montpellier, No. CNRS — A.O. 7741.
- 7 R. Corriu et J. Masse, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5197.
- 8 R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 9 F.H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 70.
- 10 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker, K.W. Michael et N.C. Lloyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 11 V.M. Vdovin et N.S. Nametkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 154 (1964) 383.
- 12 V.M. Vdovin et N.S. Nametkin, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim. SSSR*, (1964) 458.
- 13 R.J.P. Corriu, J.P. Masse et G. Royo, *Chem. Commun.*, (1971) 252.
- 14 A. Rauk, L.C. Allen et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3035.
- 15 P.C. van der Vorn et R.S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3255.
- 16 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New-York, 1965.
- 17 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1490, 1497.
- 18 K. Mislow, *Account Chem. Res.*, 3 (1970) 321.
- 19 K. Mislow et G. Zon, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 19 (1971) 61.
- 20 R.J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 295.
- 21 L.G. Makarova et A.N. Nesmeyanov, *The Organic Compounds of Mercury*, North-Holland Publ. Company, Amsterdam, 1967, p. 25.
- 22 R. Corriu, B. Henner et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3013.
- 23 L.H. Sommer et D.N. Roark, 3rd Intern. Symp. Organosilicon Chem., Madison 1972, USA.
- 24 R. Corriu et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3491.
- 25 M. Pecque, Thèse Poitiers, 1969.
- 26 Orion Edwin Schupp III, *Technique of organic chemistry*, vol., XII, Interscience, New-York, 1969, p. 374.