

Preliminary communication

HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DES CETONES CHIRALES. PREPARATION D'ORGANOSILANES DE PURETE OPTIQUE ELEVEE

R.J.P. CORRIU* et J.J.E. MOREAU

*Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 28 février 1975)

Summary

Asymmetric hydrosilylation of (–)-menthone and (+)-camphor catalysed by chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I) or a chiral phosphine–rhodium complex leads to bifunctional alcoxysilanes of up to 82% optical purity.

Nous avons récemment souligné la possibilité de préparer des organosilanes optiquement actifs par synthèse asymétrique au niveau de l'atome de silicium [1-2]. L'alcoolyse asymétrique d'organosilanes prochiraux catalysée par un complexe chiral ou non du rhodium, nous a permis de préparer des organosilanes de puretés optiques allant jusqu'à 54% [1]. D'autre part, l'hydrosilylation asymétrique des cétones [3] à partir d'organosilanes prochiraux permet d'atteindre des rendements optiques de 46% au niveau de l'atome de silicium [2]. Dans le but de synthétiser des organosilanes de puretés optiques élevées, nous avons envisagé l'hydrosilylation des cétones chirales.

L'addition du 1-naphtylphénylsilane sur la (–)-menthone (ou le (+)-camphre) en présence (ou non) d'un catalyseur chiral conduit quantitativement à la formation de quatre alcoxysilanes diastéréoisomères (cf. Schéma 1).

La stéréosélectivité de l'addition sur le carbonyle est déterminée par analyse CPV ou RMN du mélange réactionnel.

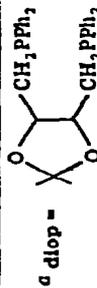
La pureté optique au niveau de l'atome de silicium est déterminée à partir du pouvoir rotatoire de l'éthylsilane obtenu après traitement par EtMgBr [1-2]. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Nous observons dans tous les cas, la formation préférentielle des néomenthyloxysilanes et isobornyloxysilanes. Des observations analogues ont d'ailleurs été faites [4]. La stéréosélectivité varie de 16 à 80% suivant le catalyseur utilisé.

La pureté optique de l'organosilane obtenu, est indépendante de la stéréosélectivité au niveau du carbonyle. Elle atteint 62 et 67% en présence de $(PPh_3)_3-RhCl$. L'utilisation d'un catalyseur asymétrique n'augmente pas nécessairement

TABLEAU I
ADDITIONS DU 1-NpPhSiH₂

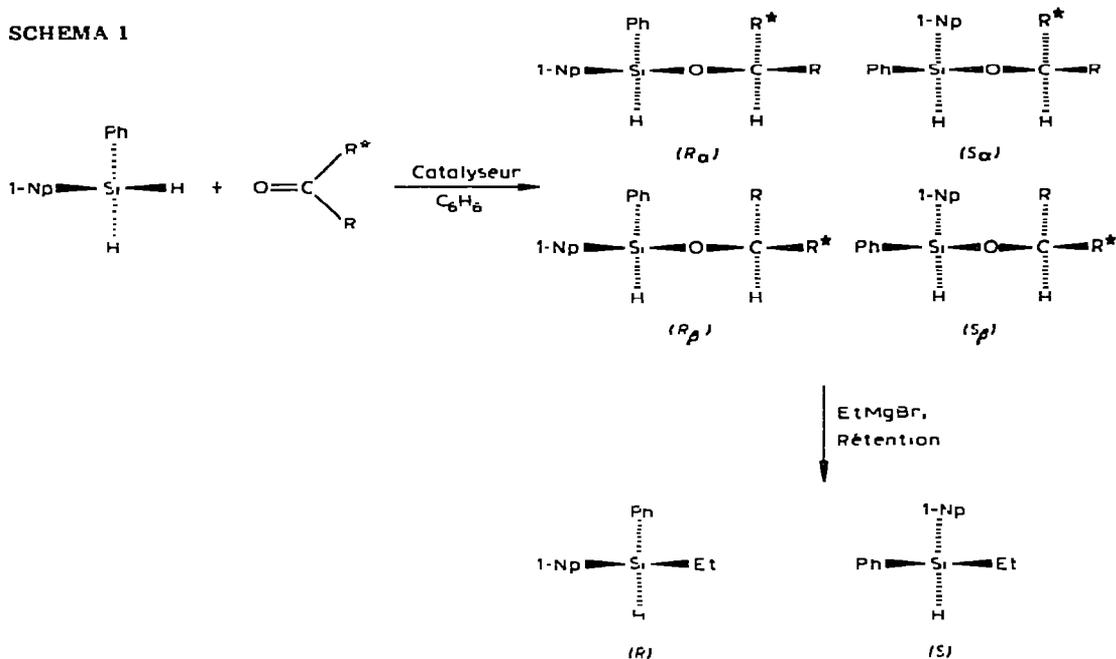
R ^a R ^c O	Catalyseur ^a	Produits d'addition		SS ^b		Configuration	Pureté optique (%)
		R _α + S _α	%	R _β + S _β	%		
(-)-Menthone	(PPh ₃) ₂ RhCl	1-NpPhSi(H)O-néomenthyl	73	1-NpPhSi(H)O-menthyl	27	R	67
(-)-Menthone	[(+)-diop]RhCl	1-NpPhSi(H)O-néomenthyl	86	1-NpPhSi(H)O-menthyl	14	R	82
(-)-Menthone	[(-)-diop]RhCl	1-NpPhSi(H)O-néomenthyl	68	1-NpPhSi(H)O-menthyl	32	R	46
(-)-Menthone	(MDPP) ₂ RhCl	1-NpPhSi(H)O-néomenthyl	56	1-NpPhSi(H)O-menthyl	42	S	4
(-)-Menthone	(NMDPP) ₂ RhCl	1-NpPhSi(H)O-néomenthyl	69	1-NpPhSi(H)O-menthyl	31	S	10
(+)-Camphre	(PPh ₃) ₂ RhCl	1-NpPhSi(H)O-isobornyl	88	1-NpPhSi(H)O-bornyl	12	S	62
(+)-Camphre	[(+)-diop]RhCl	1-NpPhSi(H)O-isobornyl	68	1-NpPhSi(H)O-bornyl	32	S	20
(+)-Camphre	[(+)-diop]RhCl	1-NpPhSi(H)O-isobornyl	90	1-NpPhSi(H)O-bornyl	10	S	91



[δ]: MDPP = menthyl diphénylphosphine, NMDPP = néomenthyl diphénylphosphine (6). ^b SS: stéréosélectivité de l'addition

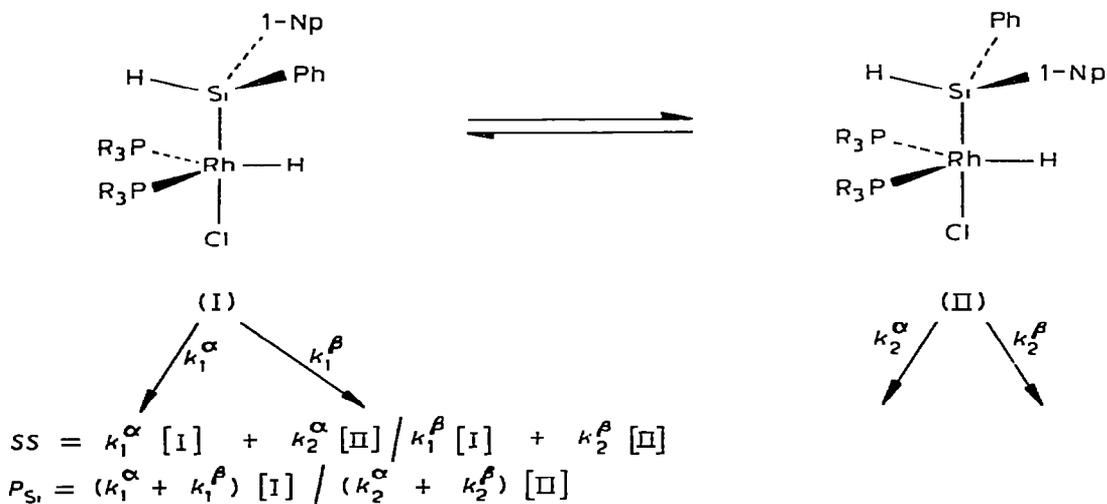
sur le carbonyl = [R_α + S_α] - [R_β + S_β]. ^c R-(+)-1-NpPhSiH₂, [α]_D^{max} 24.6 (pentane) [7].

SCHEMA 1



Catalyseur $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$; (+)- ou (-)-diopRhCl [5] ; $(\text{MDPP})_2\text{RhCl}$ ou $(\text{NMDPP})_2\text{RhCl}$ [6]

SCHEMA 2



le rendement optique. Notons cependant que la (+)-diop nous a permis d'obtenir un organosilane de 82% de pureté optique.

Ainsi que nous l'avons proposé précédemment [2] un schéma du type 2 rend compte de nos observations.

Les complexes I et II sont énantiomères si $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ et diastéréoisomères

si PR_3 est une phosphine chirale. Ils réagissent avec des vitesses différentes selon les faces α et β de la cétone. La pureté optique au niveau du silicium (P_{Si}) et la stéréosélectivité d'addition sur le carbonyle (SS) sont indépendantes. Une phosphine chirale pour laquelle les concentrations des complexes I et II sont inégales, ne conduira pas nécessairement à des rendements optiques plus élevés.

Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4469; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) sous presse.
- 2 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C51; 85 (1975) 19.
- 3 K. Yamamoto, T. Hayashi et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) C65; 54 (1973) C45; W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Dang et H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295; I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1973) 541; *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1889; T. Hayashi, K. Yamamoto et M. Kumada, *ibid.*, (1974) 331; (1975) 3.
- 4 I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45 (1972) 3722.
- 5 H.B. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 6 J.D. Morrisson, R.E. Burnett, A.M. Aguiar, C.J. Morrow et C. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1301.
- 7 R.J.P. Corriu et G.L. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.