

Journal of Organometallic Chemistry, 65(1974) 187-194
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTIVATION CATALYTIQUE DES RÉACTIFS DE GRIGNARD EN SÉRIE ORGANOSILICIÉE

III. RÉDUCTION STÉRÉOSÉLECTIVE DES ORGANOSILANES FONCTIONNELS PAR LES MAGNÉSIENS SATURÉS EN PRÉSENCE DE Cp_2TiCl_2

R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER*

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire associé au C.N.R.S. No 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex (France)

(Reçu le 29 mai 1973)

Summary

A highly stereospecific method for the reduction of alkoxy-, chloro-, and fluorosilanes involving the catalytic activation of Grignard reagents by $\text{Cp}_2\text{-TiCl}_2$ is described. Bulky alkoxy-silanes such as menthoxy-silanes may be reduced using this new method. The reductive properties of the "i-PrMgBr- Cp_2TiCl_2 " system are similar to those of LiAlH_4 .

Résumé

Les organosilanes fonctionnels sont réduits sélectivement par action des réactifs de Grignard saturés, activés catalytiquement par Cp_2TiCl_2 . Cette activation catalytique permet la réduction quantitative des menthoxy-silanes très encombrés. Nous décrivons particulièrement dans ce mémoire le système "i-PrMgBr- Cp_2TiCl_2 " dont les propriétés réductrices sont analogues à celles de LiAlH_4 .

Introduction

Dans un précédent travail [1,2] nous avons étudié l'activation des réactifs de Grignard par les complexes du nickel. En série carbonée, Felkin et coll. ont montré que cette activation conduit à la synthèse d'oléfines à partir d'alcools allyliques [3].

Deux types de réactions peuvent se produire suivant la nature de l'organo-

* Adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-Sur-Yvette.

magnésien: les magnésiens non réducteurs * donnent lieu à des réactions de substitution avec les silanes trisubstitués. Les magnésiens réducteurs permettent par contre la réduction des organosilanes fonctionnels.



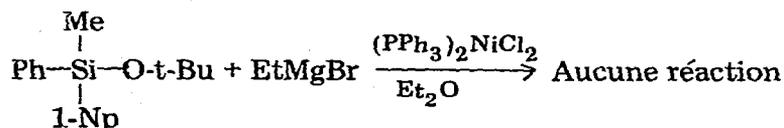
(R = allyle, méthyle, etc.)



(R = éthyle, propyle, etc.)

(X = OCH₃, F, Cl)

Dans les cas des réactions de substitution de la liaison Si—H, nous avons vu que les complexes du nickel sont les plus efficaces parmi les différents complexes métalliques essayés. Toutefois, l'activation par les complexes du nickel n'est pas suffisante pour permettre la réduction des alcoxysilanes encombrés [2b].



Nous avons donc cherché à étendre ces réactions catalytiques à des complexes de métaux de transition différents du nickel.

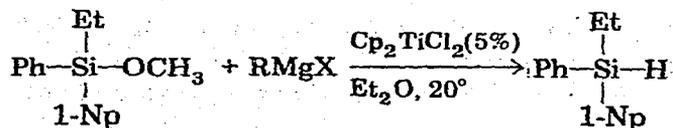
Les complexes du zirconium présentent dans les réactions de réduction une efficacité analogue à celle obtenue avec les complexes du nickel [2b]. Par ailleurs, George et Ladd [4a] ont montré que la réduction du triéthylchlorosilane s'effectue par (CH₃)₂CHMgBr en présence de TiCl₄. Très récemment la réduction de N₂ en N₂H₄ a été reportée [4b].

Dans le présent mémoire nous avons étudié la réduction des organosilanes fonctionnels par les réactifs de Grignard saturés en présence de quantités catalytiques de dicyclopentadiényldichlorotitane.

Résultats

Influence de la nature du réactif de Grignard

Nous avons étudié la réduction de l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane par différents réactifs de Grignard saturés en présence de 5% (en moles par rapport au silane) de dicyclopentadiénylchlorotitane.



* **Magnésiens non réducteurs** : magnésiens ne possédant pas d'hydrogène mobile en position β (allyle, méthyle, etc.).

TABLEAU 1

REDUCTION DE L'ÉTHYLPHÉNYL-1-NAPHTYLMÉTHOXY-SILANE PAR LES MAGNÉSIENS SATURÉS EN PRÉSENCE DE $Cp_2TiCl_2^a$

Magnésien	% de $R^1R^2R^3SiH$ formé						
	10 min	30 min	1h	4h	8h	24h	48h
i-PrMgBr	34	65	89	(100)			
n-PrMgBr	32	62	84	(100)			
n-BuMgBr	20	45	65	(100)			
i-BuMgBr	15	36	52	96	(100)		
EtMgBr	11	29	46	64	(81)	(100)	
t-BuMgCl			3	13	23	51	72
EtMgBr ^b				13	18	26	46

^aToutes les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique à 20°C. ^bRéaction effectuée avec $TiCl_4$ à raison de 20% en moles par rapport au silane.

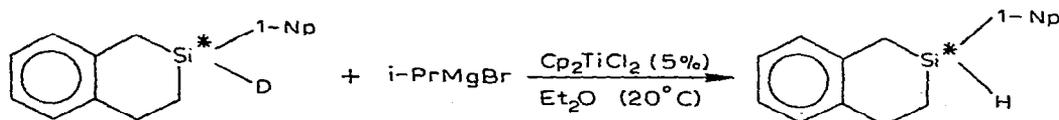
Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Les magnésiens saturés activés par Cp_2TiCl_2 réduisent très rapidement à température ambiante l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane. Un tel composé n'est pas réduit par $NaBH_4$. Dans les mêmes conditions expérimentales l'activation des magnésiens saturés par les complexes du nickel conduit à une réduction beaucoup plus lente de ce même méthoxysilane [2].

Le classement des réactifs de Grignard par ordre d'efficacité est le suivant: i-Pr \approx n-Pr > n-Bu \approx i-Bu > Et > t-Bu.

Dans le Tableau 1 nous avons également indiqué les résultats obtenus avec $TiCl_4$ (20% en moles par rapport au silane) et le bromure d'éthylmagnésium. La grande différence d'activation entre $TiCl_4$ et Cp_2TiCl_2 montre l'importance de ligands stabilisants tels que les groupements cyclopentadiényles autour de l'atome de titane au cours du processus catalytique.

Réaction d'échange D/H avec un deutérosilane

Avant d'aborder la stéréochimie de cette réaction de réduction, nous avons étudié l'action d'un magnésien saturé tel que le bromure d'isopropylmagnésium avec un deutérosilane optiquement actif, le trihydro-1,3,4 deutero-2 (1-naphtyl)-2 sila-2 naphthalène, en présence de 5% en moles de Cp_2TiCl_2 .



Après 10 minutes de réaction on observe 19% d'hydrogénosilane. Après 1 heure de réaction la quantité observée est de 46%.

TABLEAU 2

REDUCTION DE 1-NpPhEtSi*^X PAR LE BROMURE D'ISOPROPYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE $Cp_2TiCl_2^a$

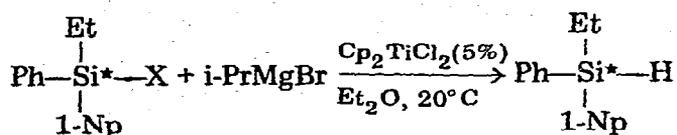
X	% de $R^1R^2R^3Si^*H$ formé				Stéréospécificité
	10 min	30 min	1h	4h	
OCH ₃	34	65	90	(100)	100 Rét.
F	21	45		(100)	93 Rét.
Cl	17	37	54	(100)	99 Rét.

^aLes réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique à 20°C.

Lorsque la réaction est effectuée sur le deutérosilane optiquement actif ($[\alpha]_D 16.2^\circ$) on observe la rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium (la stéréospécificité est $> 97\%$). La stéréochimie est identique à celle observée avec les complexes du nickel [2].

Stéréochimie de la réduction des méthoxy-, fluoro-, et chlorosilanes

Nous avons étudié la réduction de trois organosilanes fonctionnels optiquement actifs, par $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ activé par Cp_2TiCl_2 (voir Tableau 2).

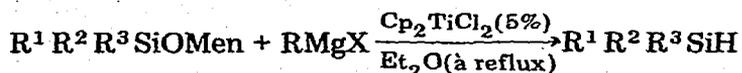


Ces réactions s'effectuent avec une excellente stéréosélectivité. Il est à noter que nous obtenons les mêmes résultats stéréochimiques que dans le cas de la réduction par des réactifs de Grignard activés par les complexes du nickel [2]. En particulier, le fluorosilane est réduit avec rétention de configuration, alors que LiAlH_4 donne de l'inversion de configuration.

Réduction de menthoxy-silanes

L'activation des magnésiens saturés par les complexes du nickel reste limitée à la réduction d'alcoyles peu encombrants tels que les groupements OCH_3 . Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du système "magnésien saturé- Cp_2TiCl_2 " vis à vis d'alcoxy-silanes difficilement réductibles. Il est connu, par exemple, que les menthoxy-silanes se réduisent très lentement avec LiAlH_4 , seul $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ permet une réduction plus rapide [5,6].

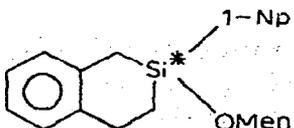
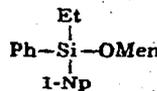
Nous avons étudié la réduction du trihydro-1,3,4 menthoxy-2 (1-naphthyl)-2 sila-2 naphthalène et de l'éthylphényl-1-naphthylmenthoxy-silane.



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. EtMgBr réagit très lentement sur le menthoxy-silane cyclique. Par contre, sur ce même silane $i\text{-PrMgBr}$

TABLEAU 3

RÉDUCTION DES MENTHOXYSILANES PAR DES ORGANOMAGNÉSIENS SATURÉS EN PRÉSENCE DE $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2^a$

Menthoxy-silanes	Magnésiens	% de $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}$ formé					Stéréospécificité
		4h	8h	24h	48h	72h	
	$i\text{-PrMgBr}$	41	62	84	(100)		97 Rét
	$i\text{-BuMgBr}$	39	47	57	88	(100)	96 Rét
	EtMgBr					3	7
	$i\text{-PrMgBr}$	6	15	40	55	65	

^a Les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique au reflux du solvant.

et *i*-BuMgBr conduisent au produit de réduction avec un excellent rendement. La stéréochimie observée dans ces deux cas est la rétention de configuration presque totale au niveau de l'atome de silicium.

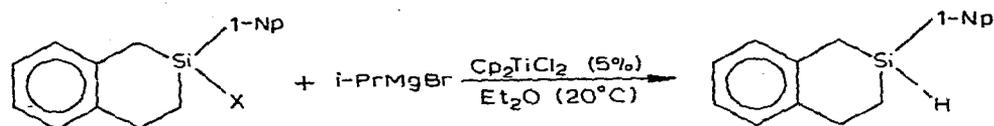
Notons que l'action de LiAlH₄ sur le menthoxyasilane acyclique ne conduit qu'à 18% d'hydrogénosilane en 8 h de réaction à température ambiante [6].

Réduction d'organosilanes fonctionnels cycliques

Jusqu'à présent, nous avons étudié la réduction catalytique d'organosilanes, fonctionnels suffisamment encombrés pour ne pas réagir directement avec les réactifs de Grignard.

Nous avons donc étudié le cas des méthoxy-, fluoro- et chlorosilanes cycliques qui réagissent rapidement avec les réactifs de Grignard saturés pour donner le produit de substitution [7].

L'action du système "*i*-PrMgBr—Cp₂TiCl₂" sur ces trois organosilanes fonctionnels est rapportée dans le Tableau 4.



(X = OCH₃, F, Cl)

Au cours de ces réactions on n'observe que le produit de réduction. On ne décèle aucune trace de produit de substitution.

La réduction est donc beaucoup plus rapide que la substitution.

L'ensemble de ces réductions a été effectué en mettant en jeu un grand excès de réactif de Grignard par rapport à l'organosilane (10 équivalents). Nous avons étudié le cas de la réduction du méthoxyasilane cyclique en présence de 2 équivalents de bromure d'isopropylmagnésium (cf. Tableau 4).

La réaction est ralentie. Cependant, le système "*i*-PrMgBr—Cp₂TiCl₂" permet toujours la réduction totale du méthoxyasilane.

Discussion

Pour la réaction de réduction des alcoxyasilanes l'activation catalytique des

TABLEAU 4

RÉDUCTION DE R¹R²R³SIX CYCLIQUES PAR LE BROMURE D'ISOPROPYLMAGNÉSIUM EN PRÉSENCE DE Cp₂TiCl₂^a

X	% de R ¹ R ² R ³ SiH formé			
	10 min	30 min	1h	4h
OCH ₃	57	92	(100)	
F	65	99	(100)	
Cl	43	80	(100)	
OCH ₃ ^b	43	64	77	92

^aLes réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique à 20°C. ^b2 équivalents de réactif de Grignard par rapport au méthoxyasilane.

réactifs de Grignard par Cp_2TiCl_2 est supérieure à celle précédemment observée avec les complexes du nickel.

Il est en effet possible de réduire des $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiOR}$ aussi peu réactifs que les menthoxysilanes avec une efficacité proche de celle de LiAlH_4 . En outre, les réductions en présence de Cp_2TiCl_2 sont suffisamment rapides pour permettre la réduction d'organosilanes fonctionnels peu encombrés et très réactifs vis à vis des organomagnésiens.

L'activation par Cp_2TiCl_2 conduit donc à une méthode de réduction facilement utilisable en synthèse. La stéréosélectivité des réactions est bonne et la stéréochimie observée est analogue à celle obtenue lors de l'activation par les complexes du nickel [2]. En particulier, la réduction des fluorosilanes s'effectue avec rétention de configuration, alors que cette réduction effectuée par LiAlH_4 correspond à de l'inversion.

Nous pensons que cette réduction s'effectue par attaque nucléophile d'un hydrure de titane au niveau de l'atome de silicium.

Des travaux récents [8 - 10] confirment cette proposition: l'action des hydrures de titane a été particulièrement étudiée par Martin et Jellinek [8]. Ces auteurs ont détaillé l'action du bromure d'isopropylmagnésium sur Cp_2TiCl_2 lors de l'étude de la synthèse de complexes allyliques du titane à partir de diènes. Il semble qu'un excès de magnésium sur Cp_2TiCl_2 puisse conduire à un hydrure du type $[\text{Cp}_2\text{TiH}_2]^-$.

Un hydrure de titane a été mis en évidence au cours de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur Cp_2TiCl_2 par Brintzinger, lors de l'étude de l'activation de l'azote par les complexes du titane [9].

Des études sont actuellement en cours afin d'étendre les propriétés de ce nouveau système de réduction "magnésien - Cp_2TiCl_2 " et elles devraient contribuer à une approche plus précise du mécanisme de ces réactions catalytiques.

Partie expérimentale

Appareillage

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin - Elmer 257. Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian A-60 ou T-60 dans le CCl_4 avec le TMS comme référence interne. Les points de fusion ont été mesurés avec l'appareil du Dr. Tottoli.

Les activités optiques ont été mesurées avec un polarimètre Perkin - Elmer 141. Les rotations spécifiques correspondent à des concentrations de silane de l'ordre de 10 mg/ml dans le pentane ou le cyclohexane.

Analyse chromatographique

Elle a été effectuée suivant la méthode décrite dans les deux mémoires précédents [1b,2b].

Méthode générale

Les organosilanes racémiques ou optiquement actifs ont été préparés suivant les méthodes mises au point dans le laboratoire [11,12,2b]. Le dicyclopentadienyldichlorotitane provient de Alfa Inorganics Inc.

Les organomagnésiens sont préparés à partir d'halogénures fraîchement

distillés et de magnésium "pur nucléaire" Ugine Kuhlmann sous atmosphère d'azote. Ils sont dosés iodométriquement.

Toutes les réactions catalytiques ont été effectuées sous atmosphère d'argon et en solvant éther éthylique en mettant en jeu 2 mmol d'organosilanes, 20 mmol de réactifs de Grignard et 0.1 mmol de complexe de titane. Le volume total initial de chaque réaction est de 20 ml (sauf indications particulières). Chaque manipulation est agitée magnétiquement à la température ambiante (20°C).

On effectue des prélèvements réguliers de 0.5 ml (le traitement a été indiqué [1b]).

A la fin de chaque manipulation, et après traitement usuel, le produit de la réaction est identifié par son spectre de RMN.

Stéreo-chimie des réductions

(a). *Réduction de l'éthylphényl-1-naphtylméthoxysilane.* 584 mg De méthoxysilane ($[\alpha]_D + 13^\circ$) dilué dans 10 ml d'éther éthylique réagissent pendant 90 minutes avec 10 ml d'une solution 2 M de bromure d'isopropylmagnésien en présence de 24.9 mg de Cp_2TiCl_2 .

Après chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant: pentane/benzène, 9/1), on récupère 450 mg d'éthylphényl-1-naphtylsilane $[\alpha]_D + 24.4^\circ$ (pentane).

(b). *Réduction de l'éthylphényl-1-naphtylfluorosilane,* A 568 mg de fluorosilane ($[\alpha]_D - 25^\circ$) dilués dans 10 ml d'éther éthylique sont ajoutés 10 ml d'une solution 2 M de bromure d'isopropylmagnésium en présence de 24.9 mg de Cp_2TiCl_2 . Après 3 prélèvements de 0.5 ml, le milieu réactionnel est hydrolysé après 2 heures de temps de contact. Une purification sur colonne d'alumine neutre (éluant: pentane/benzène, 9/1) permet d'isoler 300 mg d'éthylphényl-1-naphtylsilane de rotation $[\alpha]_D - 20.8^\circ$ (pentane).

(c). *Réduction de l'éthylphényl-1-naphtylchlorosilane.* On ajoute à une solution de 593 mg de chlorosilane ($[\alpha]_D + 25^\circ$) dans 10 ml d'éther éthylique, 10 ml d'une solution 2 M de bromure d'isopropylmagnésium avec 24.9 mg de Cp_2TiCl_2 . Après 4 prélèvements de 0.5 ml et purification sur colonne d'alumine neutre, on isole 400 mg d'éthylphényl-1-naphtylsilane $[\alpha]_D + 24.3^\circ$ (pentane).

(d). *Réduction du trihydro-1,3,4 menthoxy-2 (1-naphtyl)-2 sila-2 naphthalène avec le bromure d'isopropylmagnésium.* 428 mg de menthoxy-silane ($[\alpha]_D + 10^\circ$) dans 5 ml d'éther éthylique réagissent avec 5 ml d'une solution 2 M de $i-PrMgBr$ avec 12.4 mg de Cp_2TiCl_2 . Après 4 prélèvements de 0.3 ml, on récupère après chromatographie sur colonne d'alumine neutre 195 mg de silane de rotation $[\alpha]_D + 20.2^\circ$ (cyclohexane).

(e). *Réduction du trihydro-1,3,4 menthoxy-2 (1-naphtyl)-2 sila-2 naphthalène par le bromure d'isobutylmagnésium.* 428 mg de menthoxy-silane ($[\alpha]_D + 10^\circ$) dans 4.3 ml d'éther éthylique réagissent avec 5.7 ml d'une solution 1.75 M de bromure d'isobutylmagnésium en présence de 12.4 mg de Cp_2TiCl_2 .

Après 4 prélèvements de 0.3 ml, on obtient après chromatographie sur colonne d'alumine neutre 230 mg de silane $[\alpha]_D + 19.9^\circ$ (cyclohexane).

Réaction d'échange D/H

A 550 mg de trihydro-1,3,4 deutero-2 (1-naphtyl)-2 sila-2 naphtalène ($[\alpha]_D + 16.2^\circ$) dans 10 ml d'éther éthylique et 24.9 mg de Cp_2TiCl_2 , on ajoute 10 ml d'une solution 2 M de bromure d'isopropylmagnésium. Après 10 minutes de temps de contact à 20°C , on hydrolyse 10 ml de la solution dans l'acide chlorhydrique dilué. Après chromatographie sur colonne d'alumine neutre, on obtient 195 mg d'un mélange de silane non deutérié et de produit deutérié dont l'analyse IR [2b] indique 19% de silane non deutérié.

Après 1 heure de réaction, le reste de la manipulation est hydrolysé et chromatographié. On obtient 165 mg d'un mélange qui contient 46% de silane non deutérié. La rotation spécifique de ce mélange est de 18.1° .

Réduction d'un méthoxysilane en présence d'un faible excès de réactif de Grignard

Une solution de 7.3 ml d'éther éthylique contenant 608 mg de trihydro-1,3,4 méthoxy-2 (1-naphtyl)-2 sila-2 naphtalène est ajouté à 2.7 ml de bromure d'isopropylmagnésium (1.44 M) avec 24.9 mg de Cp_2TiCl_2 . Après 4 prélèvements de 0.3 ml, la réaction est hydrolysée (temps de contact 5 h) et chromatographiée sur colonne d'alumine neutre. On isole 420 mg d'hydrogénosilane.

Remerciements

Une aide financière de la "Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique" a permis la réalisation de ce travail.

Bibliographie

- 1 (a) R.J.P. Corriu et J. Massé, *Chem. Commun.*, (1970) 213;
(b) R.J.P. Corriu, J. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 73.
- 2 (a) R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 164;
(b) R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 31.
- 3 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 433.
- 4 (a) P.D. George et J.R. Ladd, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 340;
(b) Yu.G. Borodko, I.N. Ivleva, L.M. Kachapina, E.F. Kvashina, A.K. Shilova and A.E. Shilov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 169.
- 5 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 6 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 12 (1972) 4681.
- 7 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.* 35 (1972) 51.
- 8 H.A. Martin et F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.* 12 (1968) 149.
- 9 H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4305.
- 10 M.E. Volpin et V.B. Shur, *Nature (London)* 209 (1966) 1236.
- 11 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1972) 1490.
- 12 R. Corriu et J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 10 (1969) 3491.