

SYNTHÈSE ET STRUCTURE DE NOUVEAUX ORGANOSILANES CHIRAUX BIFONCTIONNELS*

R.J.P. CORRIU et G.F. LANNEAU** (avec la collaboration technique de G. GUIRAUD)

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34000 — Montpellier (France)

(Reçu le 9 avril 1973)

Summary

Syntheses of bifunctional optically-active phenyl- α -naphthyl(-)-menthoxysilanes (Ph- α -Np(-)MenOSiX; X = H, Cl, OMe, OEt) are described.

One of these compounds (X = H) is obtained by asymmetric synthesis, starting from (-)-menthol and phenyl- α -naphthylchlorosilane. Their absolute configuration has been deduced by chemical correlation with (*R*)-phenyl- α -naphthylmethylsilane, of known structure. Also, NMR spectroscopy afforded a convenient method for physical correlations.

In a recent work, X-ray diffraction of (*S*)(*R*)-Ph- α -Np(-)MenOSiOMe proved the validity of our assignments of configuration.

Résumé

Nous décrivons la synthèse de quatre organosilanes chiraux bifonctionnels, phényl- α -naphtyl(-)-menthoxysilanes, (Ph- α -Np(-)MenOSiX; X = H, Cl, OMe, OEt). L'un d'eux (X = H) est obtenu par synthèse asymétrique à partir du (-)-menthol et du phényl- α -naphtylchlorosilane. La configuration absolue de ces composés est déterminée par corrélation chimique avec le (*R*)-phényl- α -naphtylméthylsilane, de structure connue. La spectroscopie RMN offre également une élégante méthode de corrélation physique.

La structure du (*S*)(*R*)-Ph- α -Np(-)MenOSiOMe, déterminée très récemment par diffraction de rayons X confirme nos propres attributions de configuration.

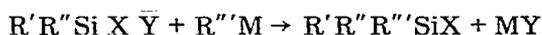
L'ensemble des résultats concernant les réactions de substitution des composés tétraédriques des éléments de la colonne IVB a permis d'envisager la

* Communication préliminaire voir réf 12.

** Ce mémoire constitue une partie de la thèse d'État de G. Lanneau enregistrée au CNRS sous le No. A.O. 7741.

formation d'intermédiaires pentacoordonnés, correspondant à une hybridation du type sp^3d [1 - 5]. Dans le cas particulier du silicium, l'étude du comportement de plusieurs modèles siliciés chiraux monofonctionnels en présence de réactifs nucléophiles a mis en évidence différents facteurs susceptibles d'orienter la stéréochimie de la substitution: (a) l'environnement de l'atome de silicium, (b) la polarisabilité du groupe partant, (c) la "dureté" ou "mollesse" du nucléophile attaquant [6,7].

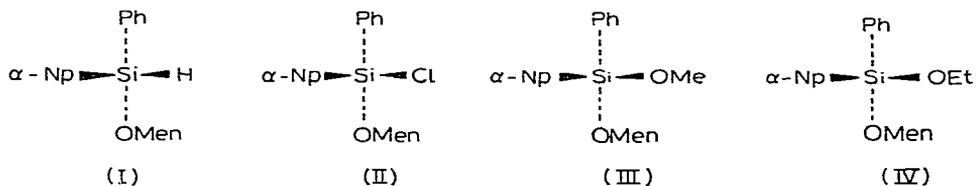
La suite logique de ces travaux était la synthèse et l'étude d'organosilanes bifonctionnels $R'R''SiXY$. La préparation de tels composés présentait un double intérêt. D'une part, nous pouvions espérer avoir une méthode générale d'accès aux dérivés monofonctionnels. Il est, en effet, connu que la substitution des silanes monofonctionnels par action des organométalliques est très stéréospécifique [8].



D'autre part, la possibilité d'étudier des modèles présentant deux substituants électronégatifs devait permettre d'envisager le mécanisme de la substitution nucléophile en termes de pseudorotation, par comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des dérivés phosphorés [9].

Le premier organosilane asymétrique bifonctionnel, comportant deux liaisons Si-OR, a été préparé par Klebe et Finkbeiner qui ont synthétisé le (+)-phényl- α -naphtylméthoxy- α -naphtoxysilane par une méthode indirecte [10]. Nous avons, quant à nous, choisi de préparer par synthèse directe et résolution, les composés bifonctionnels du type Ph- α -Np(-)MenOSi-X (X = H, Cl, OMe, OEt). [11,12]. Les deux substituants aryliques, phényle (Ph) et α -naphtyle (α -Np) nous ont semblé les plus appropriés pour accéder à des modèles susceptibles d'être dédoublés [13].

La synthèse et l'étude du comportement du Ph- α -NpMeOSiOMen ont déjà été décrites [14,15]. Dans le présent mémoire, nous reportons différentes méthodes de préparation des quatre organosilanes bifonctionnels [(I) - (IV)]. De plus, nous avons pu accéder par des méthodes physiques et chimiques à la configuration absolue* de ces composés. Pour des commodités d'expression, nous les désignons dès maintenant par cette configuration.



* Dans ce mémoire, nous utiliserons la dénomination (R)/(S) pour définir nos composés, par référence aux règles de Cahn, Ingold et Prelog [16]. Dans le cas de diastéréoisomères, nous nommerons successivement la configuration variable du silicium, puis la configuration (R) du premier atome de carbone du menthoxy [17], porteur de la liaison $-Si-O-C\leq$, par exemple (S)(R)-III, ou (R)(R)-III, Ph- α -NpMeOSiOMen.

Synthèse

Phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane (I)

Nous avons synthétisé ce produit à partir du phényl- α -naphtylsilane par monochloration, suivie de l'action du (-)-menthol. Ces réactions se font avec d'excellents rendements. En particulier, la menthanolyse du chlorosilane est quantitative.

Par cristallisation fractionnée dans le pentane à 0°C, nous isolons avec un rendement de 70% l'un des diastéréoisomères (*S*)(*R*)-Ph- α -Np(-)MenOSiH, $[\alpha]_D^{20} -66.2^\circ$ (pentane); F 72°C. La réaction étant totale on aurait dû s'attendre à obtenir par cristallisation au mieux 50% de l'une des formes. Ce résultat pouvait s'interpréter a priori soit par une épimérisation de l'un des diastéréoisomères, soit par un dédoublement cinétique opérant sur le mélange des deux énantiomères en équilibre. Pour vérifier l'hypothèse d'une induction asymétrique possible, nous avons fait réagir le bromure de méthylmagnésium avec le silane (I) dans différentes conditions expérimentales (cf. Tableau 1).

TABLEAU 1

Ph- α -NpMenOSiH (I)		MeMgBr,	Ph- α -NpMeSiH (V)	
N° ^b	$[\alpha]_D$ (pentane)		$[\alpha]_D$	Pureté optique ^a
<i>a</i>	-66.2		-32.9	97
<i>b</i>	-49.9		-11.1	33
<i>c</i>	-39.7		≈ 0	—

^aLes puretés optiques sont calculées par référence au (+)-Ph- α -NpMeSiH, optiquement pur [13]. ^bL'expérience *a* a été effectuée à partir du silane I, cristallisé. Dans l'expérience *b* nous avons utilisé le produit brut provenant de la menthanolyse, avant séparation par cristallisation. Le silane (I) utilisé dans l'expérience *c* a été préalablement épimérisé par dissolution dans une solution de pentane saturée d'acide chlorhydrique.

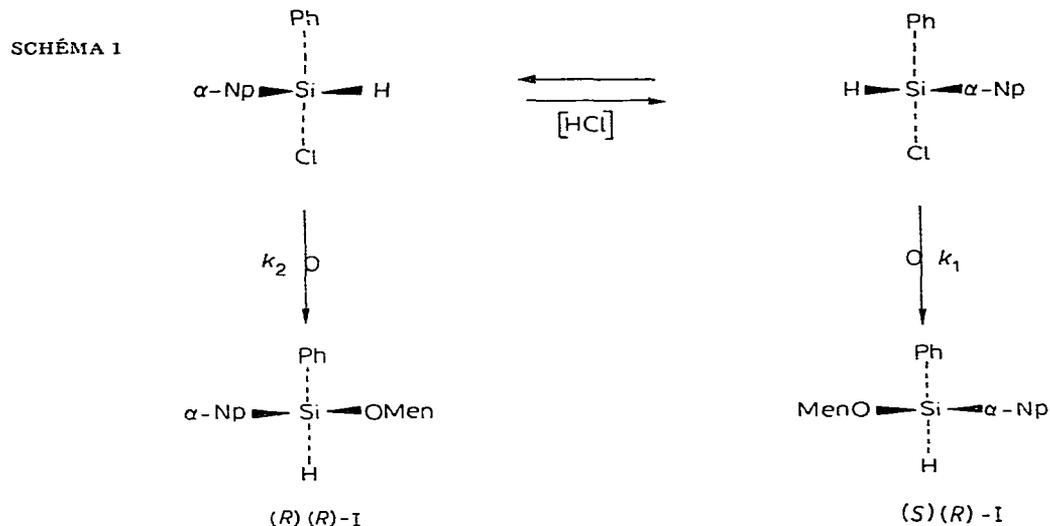
Le dédoublement du mélange équimoléculaire (*S*)(*R*)-I/(*R*)(*R*)-I correspondant à l'expérience *c* ne se fait qu'avec un rendement de 23%. Ceci montre bien que le rendement supérieur à 70% que nous avons obtenu après cristallisation du mélange de diastéréoisomères ne provient pas d'un processus d'épimérisation suivi de la cristallisation préférentielle de (*S*)(*R*)-I.

D'autre part, l'action du réactif de Grignard est presque totalement stéréospécifique [8,18], puisque le silane (V) obtenu dans l'expérience *a* possède une pureté optique supérieure à 97%. Le rapport des énantiomères dans (V) correspond donc en première approximation au rapport des diastéréoisomères dans le réactif (I).

Dans l'expérience *b* la pureté optique du silane (V), (33%) montre que nous obtenons par synthèse asymétrique un rapport d'antipodes *K* approximativement égal à 2. Ceci correspond à un rendement optique [19] $r = 1/3$, avec prédominance de l'épimère le plus lévogyre (-)-phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane, (*S*)(*R*)-I.

Une synthèse asymétrique analogue a été observée lors de l'alcoolyse de chlorures de sulfynyle [20,21]. Les auteurs ont montré que cette induction asymétrique était régie par des facteurs cinétiques [22]. Ils invoquent une inversion rapide de la configuration pyramidale de RSOCl, inversion qui ne se produirait pas pour le menthylsulfinate [23].

Dans le cas des organosilanes, une telle inversion est impossible puisque ces composés sont tétracoordonnés. Par contre, dans un travail précédent [24], nous avons montré que les chlorosilanes se racémisent en solution, et ce d'autant plus facilement que le silane est moins encombré. On peut donc penser qu'il y a racémisation du phényl- α -naphtylchlorosilane provoquée par l'acide chlorhydrique libéré dans le milieu lors de la menthanolyse. Nous proposons le Schéma cinétique 1:



L'équilibration du chlorosilane dans le milieu est bien plus rapide que la vitesse de menthanolyse. Par contre, le menthoxyasilane (I) s'épimérise beaucoup plus lentement dans de telles conditions. En effet, 3 heures ont été nécessaires pour équilibrer le silane (I) dans une solution de pentane saturée de HCl. On peut alors considérer que le rapport des diastéréoisomères correspond en première approximation au rapport des constantes de vitesse de menthanolyse: $k_1 \approx 2k_2$.

Il est évident que l'induction asymétrique est directement liée à l'existence de l'épimérisation des deux énantiomères: le rapport k dépend donc des conditions expérimentales. En particulier en additionnant très rapidement le (-)-menthol au chlorosilane, nous obtenons le composé (I) ($[\alpha]_D -46.2^\circ$), qui par action du magnésien de méthyle donne le silane (S)-V, $[\alpha]_D -7.6^\circ$, de pureté optique inférieure à 22%.

Phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxyasilane (II)

Il a été montré dans le cas des silanes monofonctionnels ($\equiv\text{Si-H}$) que l'action du chlore procède stéréospécifiquement avec rétention de configuration [13,25].

Nous avons effectué la chloration des différents mélanges du silane (I). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

Le dédoublement par cristallisation fractionnée du chlorosilane (II) issu de l'expérience *b* permet d'isoler 31% du diastéréoisomère prépondérant ($[\alpha]_D$

TABLEAU 2

Ph- α -NpMenOSiH		Cl ₂	Ph- α -NpMenOSiCl	
N ^o ^b	[α] _D		[α] _D	R(+)/S(-) ^a
a	-66.2		-31.9	95/5
b	-49.9		-43.8	60/40
c	-39.7		-47.9	50/50

^aPourcentages déterminés par spectroscopie RMN. ^bLes expériences ont été effectuées à partir du Ph- α -NpMenOSiH obtenu (voir Tableau 1). a, après dédoublement b, avant dédoublement; c, épimérisé en milieu HCl. [En toute rigueur, le terme "dédoublement" est impropre. Nous l'emploierons cependant pour désigner la séparation par cristallisation fractionnée d'un des diastéréoisomères d'un mélange non obligatoirement dans le rapport 50/50.]

— 32.7°, F 104°C). Plusieurs recristallisations nous ont permis d'obtenir le chlorosilane optiquement pur (R)(R)-II, ([α]_D -30.9°, F 107°C).

Phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxysilane (III)

(a) A partir du Ph- α -NpSi(OMe)₂. La monosubstitution sélective du phényl- α -naphtyldiméthoxysilane par échange avec le (-)-menthol a été décrite précédemment [15]. Elle permet par cristallisation fractionnée d'isoler les 2 diastéréoisomères (S)(R)-III ([α]_D -58.4°, F 104°C) et (R)(R)-III ([α]_D -73.4°, F 81°C).

(b) A partir du Ph- α -NpClSiOMen (II). Par action du mélange stoechiométrique méthanol-cyclohexylamine avec le chlorosilane (R)(R)-II ([α]_D - 30.9°), nous obtenons stéréospécifiquement le dialcoxysilane (R)(R)-III, en opérant dans l'éther éthylique. La même opération effectuée dans le pentane conduit au silane épimérisé.

(c) A partir du Ph- α -NpHSiOMen (I). La substitution de la liaison \equiv Si-H par le méthanol, en présence de Ni(Raney), dans le benzène [26], conduit stéréospécifiquement au silane (R)(R)-III. Il faut signaler que cette même opération effectuée dans le chlorure de méthylène ou en présence de Pd/C, comme catalyseur, aboutit essentiellement à des siloxanes non isolables.

Phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxysilane (IV)

(a) A partir du Ph- α -NpClSiOMen (II). L'éthanololyse du chlorosilane (R)(R)-II conduit stéréospécifiquement, en présence de cyclohexylamine dans l'éther, au dialcoxysilane (R)(R)-IV ([α]_D -69.1°).

A partir du silane (II) épimérisé nous obtenons également, par action de EtOH, un mélange (R)(R)-IV/(S)(R)-IV. La séparation des diastéréoisomères se fait par cristallisation fractionnée dans le pentane, à 0°C. Nous isolons 39% du diastéréoisomère le moins soluble (S)(R)-IV ([α]_D -56.5°, F 97°C).

(b) A partir du Ph- α -NpHSiOMen (I). Comme pour le composé précédent, l'action de EtOH sur le phényl- α -naphtyl(-)-menthoxysilane, (S)(R)-I, permet d'obtenir avec une bonne stéréospécificité le dialcoxysilane (R)(R)-IV, à condition toutefois d'opérer dans le benzène, et avec le Ni(Raney) comme catalyseur.

La réaction d'échange de fonction entre un organosilane (\equiv Si-H) et un alcoxyétain représente une nouvelle méthode de préparation d'alcoxysilanes [27]. Les premiers résultats obtenus à partir de dérivés asymétriques montrent que la réaction est très stéréospécifique [28]. Par action du triméthyléthoxy-

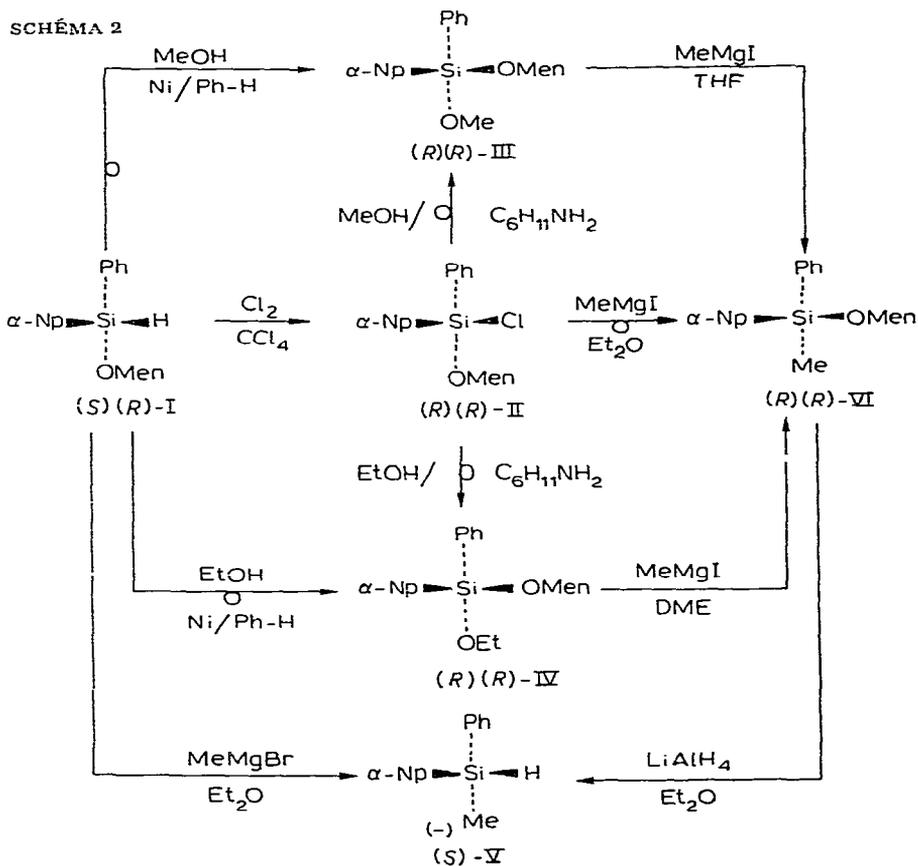
étain sur le silane (*S*)(*R*)-I, on obtient sélectivement l'éthoxysilane (*S*)(*R*)-IV. [Cette expérience a été effectuée par MM. Peyrere et Pijselman, que nous tenons à remercier.]

Stéréochimie

Nous nous sommes ensuite proposés d'accéder à la configuration relative des 4 nouveaux composés optiquement actifs. Cette détermination a été effectuée par deux voies distinctes, chimique et physique. Nous avons supposé que les stéréochimies démontrées dans le cas des dérivés organosiliciés monofonctionnels pouvaient être raisonnablement étendues au cas des composés bifonctionnels. La méthode spectroscopique RMN s'est également avérée être un outil précieux, donnant des résultats parfaitement cohérents.

Correlations chimiques

Les résultats des corrélations chimiques sont reportés sur le Schéma 2. A partir de (*R*)(*R*)-III et (*R*)(*R*)-IV, nous obtenons par action de MeMgX, le



phényl- α -naphtylméthyl(-)-menthoxyasilane (*R*)(*R*)-VI, qui par réduction avec LiAlH_4 [13], conduit au silane lévogyre (-)-Ph- α -NpMeSiH (V). La monosubstitution du chloromenthoxyasilane (*R*)(*R*)-II donne également le diastéréoisomère (*R*)(*R*)-VI, puis (*S*)-V. Le même composé (-)-Ph- α -NpMeSiH, (*S*)-V est obtenu par action de MeMgBr sur le silane (*S*)(*R*)-I.

Il est raisonnable de considérer que, comme dans le cas des silanes monofonctionnels, l'iodure de méthylmagnésium réagit avec inversion sur le chlorosilane, et avec rétention sur les alcoxyasilanes [6,8]. La réduction des alcoxyasilanes par LiAlH_4 dans l'éther est également connue pour procéder, dans tous les cas, avec rétention de configuration [29].

Ces attributions de stéréochimie impliquent que les quatre organosilanes (*S*)(*R*)-I, (*R*)(*R*)-II, (*S*)(*R*)-III et (*S*)(*R*)-IV ont la même configuration autour de l'atome de silicium que le composé Ph- α -NpMeSiOMe, (*S*)(*R*)-VI.

Il est connu que la chloration d'une liaison ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) procède avec rétention, [25], ce qui nous permet d'attribuer la même configuration aux deux organosilanes (*S*)(*R*)-I et (*R*)(*R*)-II, en accord avec les attributions précédentes.

Différents auteurs [13,30] ont étudié l'alcoolyse de chlorosilanes. La stéréochimie observée est toujours de l'inversion de configuration. Par méthanolyse et éthanolyse du chlorosilane (*R*)(*R*)-II, nous obtenons respectivement les alcoxyasilanes (*R*)(*R*)-III et (*R*)(*R*)-IV. En considérant que la réaction procède avec inversion, nous retrouvons le fait que les silanes (*R*)(*R*)-II, (*S*)(*R*)-III et (*S*)(*R*)-IV ont la même configuration.

De même, l'alcoolyse des liaisons ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) en présence de catalyseur hétérogène, est connue pour procéder avec inversion de configuration [26]. Dans cette hypothèse, il est normal qu'à partir de (*S*)(*R*)-I, nous obtenions par action du méthanol et de l'éthanol les deux dialcoxyasilanes (*R*)(*R*)-III et (*R*)(*R*)-IV.

Pereyre et coll. ont montré que la réaction d'échange d'une fonction ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) avec un triorganoalcoxyétain procède stéréospécifiquement avec rétention de configuration [28]. A partir de (*S*)(*R*)-I, nous obtenons le silane (*S*)(*R*)-IV. Ce résultat apporte une confirmation supplémentaire au fait que les deux composés (*S*)(*R*)-I et (*S*)(*R*)-IV ont la même configuration.

La configuration du (+)Ph- α -NpMeSiH, (*R*)-V a été déterminée par diffraction de rayons X [31]. Nous venons, par voie chimique, d'explicitier les corrélations existant entre les silanes I, II, III, IV, V et VI. Par extension, nous avons accès à la configuration absolue des quatre organosilanes chiraux bifonctionnels.

Correlations physiques

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) de menthylphosphinates [32] a apporté de nombreuses informations quant à la structure conformationnelle de ces composés. Mislow et coll. ont montré que les spectres RMN de diarylmenthylphosphinates présentaient selon le diastéréoisomère, des différences notables au niveau du méthyle (pro-*S*) du groupe isopropyle. Le diastéréoisomère (*S*)-menthyl- β -naphtylphénylphosphinate présente un doublet H_a (CH_3 -pro-*S*) à un champ plus élevé (τ 9.47) que le doublet H_a (τ 9.38) correspondant à l'autre diastéréoisomère (*R*)_p.

Ces résultats semblent indiquer que le cycle aromatique β -naphtyle exerce un effet de champ plus important que le phényle correspondant [33]. Dans le

TABLEAU 3

Ph- α -NpMenOSiX	Structure	$\tau(H_a)$	Structure	$\tau(H_a)$
Cl	(R)(R)	9.51	(S)(R)	9.45
OMe	(S)(R)	9.54	(R)(R)	9.50
OEt	(S)(R)	9.55	(R)(R)	9.50

cas de dérivés comportant le substituant α -naphtyle les effets sont plus importants encore pour H_a ($\tau = 9.58, 9.38$).

Plus récemment, Holt et al. ont utilisé [34] la spectroscopie RMN pour déterminer la pureté optique des diastéréoisomères (R)/(S) de R'R''R''' SiO-Men. Ces auteurs ont observé, comme dans le cas des menthylphosphinates, des différences notables pour les spectres RMN des deux diastéréoisomères, notamment dans la région τ 9.5.

Il nous a paru intéressant d'appliquer cette méthode à l'étude des composés bifonctionnels diastéréoisomères. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3.

Les diastéréoisomères supposés de même configuration présentent un effet de blindage du groupe Me (pro-S) qui varie dans le même sens. Par exemple, nous reportons sur la Fig. 1, les spectres RMN du chloromenthoxyasilane II.

Une analogie peut être faite entre les menthylphosphinates [32], et les menthoxyasilanes que nous avons étudiés. Dans les deux cas, les protons H_a des diastéréoisomères de même configuration présentent le même effet de blindage. On peut donc, extrapolant les résultats acquis par Mislow et coll. étendre à nos composés les arguments sur lesquels est basée l'analyse conformationnelle des modèles et proposer la structure rapporté dans la Fig. 2.

Sur la Fig. 2 nous avons représenté la géométrie de la molécule la plus favorable pour éviter les interactions de non-liaison. Le groupe isopropyle est orienté de telle sorte, qu'il n'y ait pas d'interaction CH_3/OH 1 - 3 syndiaxiale [35]. D'autre part, le (R) C_1 du groupe menthyle se place entre le naphtyle et le méthoxyle [36]. La conformation qui est proposée rend compte des différences observées dans les spectres RMN des diastéréoisomères. L'effet de blindage du méthyle (pro-S-) plus important dans le cas du naphtyle que dans le cas du phényle s'explique par l'anisotropie diamagnétique des cycles aromatiques [37].

Dans un tout récent travail*, Kanters et coll. [38] ont déterminé la configuration absolue du Ph- α -Np(-)-MenOSiOMe, ($[\alpha]_D -58.4^\circ$, F $104^\circ C$). A partir de la structure cristalline, et par deux méthodes d'affinement distinctes, ils concluent à la configuration (S) $_{Si}$ pour ce composé.

Deux résultats découlent de cette détermination: (1) La configuration (S) $_{Si}$ du silane cristallisé est en parfait accord avec notre attribution: (S)(R)-III. (2) La structure réelle est tout à fait superposable avec le modèle conformationnel qui a été déduit du spectre RMN.

Il semble donc très raisonnable de s'appuyer sur cette méthode spectroscopique pour confirmer nos attributions de configuration, tout au moins dans le cas des 3 dérivés bifonctionnels: (R)(R)-II, (S)(R)-III, et (S)(R)-IV.

* Nous tenons à remercier le Dr. Kanters qui nous a communiqué ce résultat en priorité avant toute publication.

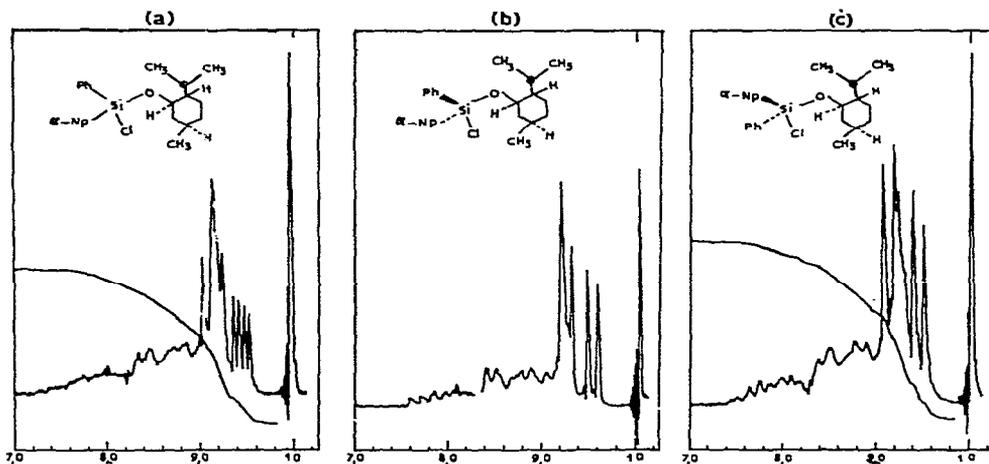


Fig. 1. Spectres RMN du Ph- α -Np-($-$)-MenOSiCl, (a) épimérisé; (b) diastéréoisomère (R) $_{Si}$, (c) diastéréoisomère (S) $_{Si}$.

Partie expérimentale

I. Préparation du phényl- α -naphtyl-($-$)-menthoxysilane

(a) Préparation du phényl- α -naphtylchlorosilane

La chloration du phényl- α -naphtylsilane est effectuée en faisant barboter à 0°C un courant de chlore gazeux sur 23.4 g de silane (0.1 mole) dans 150 ml de CCl_4 jusqu'à saturation de chlore dans le milieu. Le solvant est évaporé sous pression réduite, et la distillation permet d'isoler 25.6 g de phényl- α -naphtylchlorosilane (0.086 mole) (Eb. 167°C/0.5 mm, Rdt 95%). Trouvé: C, 71.23; H, 4.82; Cl, 13.34; Si, 10.58; $C_{16}H_{13}SiCl$ calc.: C, 71.49; H, 4.87; Cl, 13.19; Si, 10.45%. Bandes IR caractéristiques: ν (Si-Ph) 1430, ν (Si- α -Np) 1500, ν (Si-H) 2180 cm^{-1} . Caractéristiques RMN τ (Si-H) 3.94 (singulet).

(b) Préparation du phényl- α -naphtyl-($-$)-menthoxysilane

(1) Methanolyse du phényl- α -naphtylchlorosilane

Dans un ballon à trois tubulures, 24 g de ($-$)-menthol (0.152 mole) dissous dans 100 ml de pentane anhydre sont additionnés goutte à goutte à 40 g de phényl- α -naphtylchlorosilane (0.15 mole) dans 300 ml de pentane. L'agitation du mélange réactionnel est maintenue pendant une heure, en faisant buller de l'azote sec dans le milieu. Le solvant est évaporé sous pression réduite (18 mmHg). La distillation permet de séparer 48 g (0.124 mole) de phényl- α -naphtyl-($-$)-menthoxysilane. (Eb. 197°C/0.15 mm, Rdt. 82%, $[\alpha]_D -49.9^\circ$ (c 13.6 pentane)).

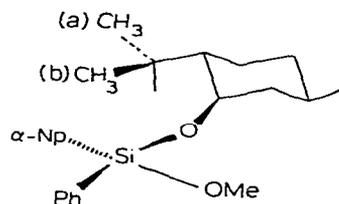


Fig. 2. Conformation stable du Ph- α -Np-($-$)-MenOSiOMe (S)(R)-III.

Cristallisation. 48 g de silane sont dissous dans 2 volumes de pentane, sous atmosphère d'azote et refroidis à 0°C. Par cristallisation fractionnée, on isole 33.8 g d'un diastéréoisomère (-)-Ph- α -Np-(-)-MenOSiH, soit un rendement de 70%. (F. 70 - 71°C (calorimétrie 72°C), $[\alpha]_D -66.2^\circ$ (c 10.7 pentane)). Trouvé: C, 80.18; H, 8.24; Si, 7.23; C₂₅H₃₂O₂Si calc.: C, 80.36; H, 8.30; Si, 7.23%. Caractéristiques infrarouge: α -NpPhSi*: 3070, 3060, 3050, 1590, 1500, 1430, 1215, 1140, 980, 700 cm⁻¹; MenOSi*: 2950, 2900, 1450, 1370, 1175, 1070, 1050, 1000, 950, 875 cm⁻¹; ν (Si-H) 2140 cm⁻¹. Caractéristique RMN τ (Si-H) 4.24 (singulet).

Epimérisation. 5.8 g (0.015 mole) de Ph- α -Np-(-)-MenOSiH ($[\alpha]_D -49.9^\circ$) sont agités pendant 3 h dans 20 ml d'une solution de pentane saturée d'acide chlorhydrique sec. Après évaporation du solvant, on récupère le mélange réactionnel. Par chromatographie en phase vapeur, et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, on observe le seul produit Ph- α -NpMenOSiH épimérisé, $[\alpha]_D -39.6^\circ$ (c 9.5 pentane).

Une solution de 0.1644 g de (-)-Ph- α -Np-(-)-MenOSiH ($[\alpha]_D -66.2^\circ$) dans 10 ml de pentane saturée de HCl, est placée dans une cuve polarimétrique. L'épimérisation est suivie en fonction du temps, la rotation spécifique évoluant jusqu'à $[\alpha]_D -39.7^\circ$ au bout de 400 h.

Nous avons additionné très rapidement 11 g (0.072 mole) de menthol à 19 g (0.072 mole) de phényl- α -naphtylchlorosilane, dans 200 ml de pentane. Par distillation, nous obtenons un mélange de diastéréoisomères phényl- α -naphtyl-(-)-menthoxyasilane, $[\alpha]_D -46.2^\circ$, (c 7.9 pentane).

(2) Essai de menthanolyse du phényl- α -naphtylsilane

Sous atmosphère d'azote, 6.3 g (0.04 mole) de (-)-menthol et 9.4 g (0.04 mole) de phényl- α -naphtylsilane sont dissous dans 40 ml de toluène anhydre. On ajoute alors 80 mg de catalyseur (palladium déposé sur charbon, 5% Pd - C) et le mélange réactionnel est chauffé à reflux du toluène pendant 50 h. On n'observe pas de dégagement gazeux. Après avoir filtré le catalyseur et évaporé le toluène, on distille des composés identifiés comme étant les réactifs de départ.

Sous azote, 6.7 g de silane (0.029 mole) et 5.6 g de (-)-menthol (0.035 mole), en présence de 300 mg de catalyseur (5% Pd - C), sont placés à reflux du chlorure de méthylène (20 ml) fraîchement distillé. On récupère en fin de manipulation les réactifs de départ.

II. Préparation du phényl- α -naphtylchloro-(-)-menthoxyasilane

(a) Réaction de chloration

Nous diluons le phényl- α -naphtyl-(-)-menthoxyasilane avec du tétrachlorure de carbone anhydre, dans un récipient à 2 tubulures. A l'aide d'un tube à verre fritté, nous faisons barboter dans la solution un courant de chlore gazeux. Le chlore est préalablement séché par passage dans deux flacons laveurs à acide sulfurique concentré. La réaction étant exothermique, nous devons refroidir le mélange à 0°C. L'apparition d'une coloration verte indique que la réaction est terminée. L'excès de chlore est rapidement éliminé par évaporation sous vide. Le tétrachlorure de carbone est remplacé par du cyclohexane, puis les solvants sont évaporés.

42 g (0.105 mole) de phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane brut, ($[\alpha]_D -49.9^\circ$) (obtenu avant cristallisation fractionnée) sont dilués dans 100 ml de CCl_4 . La chloration est rapide, et après traitement, on distille 39 g (0.092 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane (Rdt. 87%) (Eb. $208^\circ\text{C}/0.8\text{ mm}$, $[\alpha]_D -43.8^\circ$, $c\ 19.7$ (pentane)).

La même opération effectuée à partir de 3 g de cristaux, phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -66.2^\circ$, F. 67°C) conduit, après élimination des solvants à 2.85 g de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -31.9^\circ$, $c\ 8.2$ (pentane)).

Le spectre de RMN de ce composé est identique à celui du chlorométhoxy-silane optiquement pur.

(b) Cristallisation fractionnée

Nous diluons 32 g de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane distillé ($[\alpha]_D -43.8^\circ$) dans 130 ml de pentane anhydre. Par cristallisation fractionnée à -20°C nous isolons 10 g (Rdt. 31%) du diastéréoisomère prépondérant ($[\alpha]_D -32.7^\circ$). Plusieurs recristallisations permettent de séparer 7 g de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane optiquement pur (F. $106-107^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D -30.9^\circ$, $c\ 13.7$ (pentane)).

(c) Epimérisation en milieu acide

Dans un erlenmeyer muni d'une tubulure, nous avons dilué 18 g de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -31.9^\circ$), dans 100 ml de pentane. Nous faisons barboter pendant 2 h un courant gazeux d'acide chlorhydrique. Après élimination du solvant, le chlorosilane s'est épimérisé ($[\alpha]_D -47.3$, $c\ 9.6$ (pentane)).

La séparation consécutive d'un des diastéréoisomères par cristallisation fractionnée conduit à 4.15 g de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane (F. 104°C , $[\alpha]_D -32.2^\circ$, Rdt. 23%). Trouvé: C, 74.36; H, 7.52; Cl, 8.37; Si, 6.90; $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{OSiCl}$ calc.: C, 73.80; H, 7.39; Cl, 8.39; Si, 6.64%.

Le spectre IR présente les bandes caractéristiques du système Ph- α -Np(-)-MenOSi*. $\nu(\text{Si-Ph})\ 1430$, $\nu(\text{Si-}\alpha\text{-Np})\ 1500$, $\nu(\text{Si-O})\ 1070\ \text{cm}^{-1}$.

III. Préparation du phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxy-silane

(a) Echange d'alcoxy-silane en milieu basique

Cette manipulation a été décrite précédemment [15] .

(b) Méthanolyse du chlorosilane

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur, une solution de 240 mg (0.0075 mole) de méthanol et 740 mg (0.0075 mole) de cyclohexylamine, dans 20 ml d'éther anhydre, est ajoutée goutte à goutte à 3.1 g (0.0073 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -31.9^\circ$, F. 106°C) dissous dans 20 ml d'éther anhydre. L'addition est effectuée en 10 minutes, et on observe la formation de chlorhydrate de cyclohexylammonium. Après avoir filtré le précipité, on chasse le solvant. Le spectre RMN et la chromatographie en phase vapeur (CPV) montrent la seule présence du phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -72.9^\circ$), comme produit de la réaction.

A partir de l'autre diastéréoisomère, Ph- α -NpClSiOMen ($[\alpha]_D -61.7^\circ$),

mélange visqueux de pureté optique $> 90\%$, on isole le méthoxysilane ($[\alpha]_D^{24} - 59.7^\circ$).

Nous avons également effectué cette réaction dans le pentane anhydre comme solvant. A partir de 0.11 g (0.035 mole) de méthanol et 0.33 g de triéthylamine avec 1.5 g (0.0035 mole) de chlorosilane ($[\alpha]_D - 32.2^\circ$), nous obtenons un mélange $\approx 50/50$ des deux diastéréoisomères phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D - 66.6^\circ$, c 19.9 (pentane)).

(c) Réaction du méthanolate de sodium avec le phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane

Préparation de MeONa. Le sodium en morceaux (1.7 g) est ajouté à 100 ml de méthanol anhydre. Le mélange est agité jusqu'à disparition du métal. Puis, le méthanol en excès est éliminé sous pression réduite, et le méthanolate de sodium séché par chauffage à 110°C .

Réaction de méthanolyse. 0.32 g (0.006 mole) de méthanolate et 2.4 g de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane dans 20 ml de benzène anhydre sont chauffés à 78°C pendant 3 jours. Après hydrolyse et traitement habituel, on isole par chromatographie sur couche mince préparative 0.74 g (0.0018 mole) de phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxy-silane (Rdt. 30%). Le spectre RMN du silane indique la présence d'un mélange équimoléculaire des deux diastéréoisomères.

(d) Réaction d'échange du phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane avec le tri-n-butylméthoxyétain

Dans un tube de Schlenk, sous atmosphère d'azote, 2 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$), et 1.65 g (0.0051 mole) de tri-n-butylméthoxyétain sont dissous dans 5 ml de benzène anhydre déthio-phéné. Le mélange réactionnel est chauffé 12 h à 80°C . Le spectre RMN du mélange montre que la réaction ne s'est pas faite.

Le benzène est éliminé sous pression réduite, et, nous chauffons alors le mélange réactionnel à 150°C pendant 48 h sous courant d'azote. Par chromatographie sur couche mince et spectroscopie RMN nous observons la formation de 5 composés au moins, dont le phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxy-silane très probablement épimérisé (50/50). Il ne nous a toutefois pas été possible de séparer les produits.

(e) Méthanolyse du phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane (avec catalyseur)

Nous ajoutons, sous atmosphère d'azote, 3.5 g (0.009 mole) de phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) à 400 mg de Ni(Raney), dans 20 ml de benzène anhydre. Nous injectons alors 0.32 g (0.01 mole) de méthanol, dilué avec 5 ml de benzène. Nous observons un dégagement gazeux. Les produits sont filtrés et après évaporation du solvant, nous identifions par chromatographie et RMN le phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D - 72.8^\circ$), de bonne pureté optique.

IV. Préparation du phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxy-silane

(a) Méthode par éthanololyse du chlorosilane (Résolution)

Nous ajoutons goutte à goutte un mélange de 4.15 g (0.09 mole) d'éthanol

et 8.4 g (0.085 mole) de cyclohexylamine, dilués dans 100 ml d'éther anhydre, à 36 g (0.085 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)-menthoxy-silane partiellement épimérisé ($[\alpha]_D -53.8$, c 10.2 (pentane)) rapport diastéréoisomérique S/R égal à 65/35 (liqueur-mère). Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h. Après avoir filtré le précipité de chlorhydrate de cyclohexylammonium, on élimine le solvant. Par distillation, nous obtenons 30.5 g (0.071 mole) de phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -59.7^\circ$, c 7.9 (pentane)), (Eb. $207^\circ\text{C}/0.15$ mm), Rdt. 84%.

Le mélange visqueux est dilué avec 80 ml de pentane anhydre et refroidi à -20°C . Par cristallisation fractionnée, on isole 15.6 g (0.036 mole) d'éthoxy-silane (F. 94°C , $[\alpha]_D -55.3^\circ$). Nous avons recristallisé ce composé dans l'hexane pour obtenir le phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxy-silane diastéréoisomériquement pur: 13.6 g (Rdt. 39%), F. $95 - 96^\circ\text{C}$ (calorimétrie 97°C), $[\alpha]_D^{23} -56.5^\circ$, c 10.5 (pentane)). Trouvé: C, 78.13; H, 8.31; Si, 6.47. $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_2$ Si calc.: C, 77.72; H, 8.39; Si, 6.49%. Le spectre IR présente les bandes caractéristiques du système Ph- α -NpMenOSi* ($\nu(\text{Si}-\text{Ph})$ 1430, $\nu(\text{Si}-\alpha\text{-Np})$ 1500, $\nu(\text{Si}-\text{O})$ 1070 cm^{-1}) plus une nouvelle bande à 2860 cm^{-1} correspondant à $\text{CH}_3-\text{OSi}\equiv$.

Nous avons concentré la liqueur-mère et redilué avec environ son volume de pentane. Un essai de cristallisation à -30°C pendant 10 jours n'a pas abouti.

A 600 mg (0.0014 mole) de phényl- α naphtylchloro(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -31.9^\circ$) nous ajoutons 69 mg (0.0015 mole) d'éthanol et 145 mg (0.0014 mole) de cyclohexylamine, dans 30 ml d'éther anhydre. Le spectre RMN du mélange réactionnel et la chromatographie en phase vapeur (CPV) montrent la seule formation du diastéréoisomère (qui ne cristallise pas) phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxy-silane ($[\alpha]_D -69.1^\circ$, c 11.8 (pentane)).

(b) Réaction d'échange du phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane avec le triméthyléthoxyétain (par MM. Pereyre et Pijselman)

L'échange se fait à 55°C dans le toluène pendant 36 h, entre le phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane et le triméthyléthoxyétain en excès ($\approx 50\%$). L'évolution de la réaction est suivie par la disparition de la bande $\nu(\text{Si}-\text{H})$ en spectroscopie infrarouge. Le triméthylstannane formé et le triméthyléthoxyétain en excès sont éliminés à 70°C sous pression réduite (0.1 mmHg). Une chromatographie sur couche mince préparative de silicagel permet d'isoler le produit attendu: phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxy-silane. Le spectre RMN de ce composé montre que l'on est en présence d'un mélange des 2 diastéréoisomères dans la proportion 95/5 environ ($[\alpha]_D -56.65$, c 9.8 (pentane)).

La même manipulation effectuée à 85°C , en 4 h 30 min, conduit à un rapport de diastéréoisomères pratiquement égal à 80/20.

(c) Ethanolyse du phényl- α -naphtyl(-)-menthoxy-silane (avec catalyseur)

Nous opérons dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'action du méthanol: 4.5 g (0.0115 mole) de silane Ph- α -NpHSiOMen ($[\alpha]_D -66.1^\circ$) sont mis en réaction avec 0.012 mole d'éthanol en présence de 500 mg de Ni(Raney), dans 20 ml de benzène anhydre. Par RMN, nous identifions le phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxy-silane, avec un rapport de diastéréoisomères (S)(R)/(R)(R) d'environ 1/4.

V. Réaction des magnésiens de méthyle avec les silanes bifonctionnels

(a) Action du bromure de méthylmagnésium sur le phényl- α -naphtyl(-)-menthoxyasilane

Nous ajoutons le bromure de méthylmagnésium au phényl- α -naphtyl(-)-menthoxyasilane, dans l'éther éthylique anhydre. Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide, et la phase organique extraite à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium, les solvants sont évaporés, et le résidu chromatographié sur couche mince préparative de silicagel, éluant benzène-pentane (10/90). Le phényl- α -naphtylméthylsilane est identifié par chromatographie en phase vapeur (CPV) et spectroscopie IR et RMN, en comparant avec le composé authentique [13].

(a) 8 ml de bromure de méthylmagnésium (1.25 *N*) sont ajoutés à 2 g (0.0051 mole) de silane ($[\alpha]_D -66.2^\circ$). En fin de réaction, on isole 1.15 g de méthylsilane ($[\alpha]_D -32.9^\circ$, *c* 12.3 (pentane), Rdt. 91%).

(b) 5 ml de réactif de Grignard sont ajoutés à 800 mg (0.002 mole) de silane ($[\alpha]_D -49.9^\circ$). Après traitement habituel, on isole le méthylsilane ($[\alpha]_D -11.1^\circ$, *c* 11.6 pentane).

(c) 15 ml de réactif de Grignard (0.5 *N*) sont ajoutés à 2.1 g de phényl- α -naphtyl(-)-menthoxyasilane, épimérisé en milieu HCl ($[\alpha]_D -39.7^\circ$). La réaction est laissée à reflux du solvant. Le phényl- α -naphtylméthylsilane obtenu après chromatographie est pratiquement racémique ($[\alpha]_D \simeq 0$).

(d) La même manipulation est effectuée à partir du phényl- α -naphtyl(-)-menthoxyasilane partiellement épimérisé (préparé par addition très rapide du menthol sur le phényl- α -naphtylchlorosilane) ($[\alpha]_D -46.2^\circ$). Nous obtenons après traitement habituel le (-)-phényl- α -naphtylméthylsilane ($[\alpha]_D -7.6^\circ$, *c* 14.1 pentane).

(b) Action de l'iodure de méthylmagnésium avec les silanes bifonctionnels

L'iodure de méthylmagnésium est préparé selon la technique habituelle, en additionnant goutte à goutte 57 g (0.4 mole) d'iodure de méthyle à 9.7 g de magnésium en tournures, dans 200 ml d'éther anhydre. Après traitement habituel, nous obtenons l'iodure de méthylmagnésium (1.6 *M*) dosé selon Jolibois [39].

(a) Nous additionnons 12.5 ml (0.02 mole) de réactif de Grignard (1.6 *M*) avec 4.2 g (0.01 mole) de phényl- α -naphtylméthoxy(-)-menthoxyasilane ($[\alpha]_D -58.4^\circ$), dans 30 ml de THF. La réaction est agitée 2 h à reflux du solvant. Après hydrolyse, extraction et séchage, nous obtenons 3.6 g (0.0089 mole) de (-)-phényl- α -naphtylméthyl(-)-menthoxyasilane (Rdt. 89%) ($[\alpha]_D -52.9^\circ$, *F.* 83°C.). Le composé est identifié par comparaison de ses spectres IR et RMN avec ceux du silane authentique [13].

(b) La même réaction est effectuée à partir de 5 ml de réactif de Grignard (1.6 *M*) et 2.2 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtyléthoxy(-)-menthoxyasilane ($[\alpha]_D -56.5^\circ$) dans 20 ml de diméthoxyéthane (DME) fraîchement distillé sur LiAlH₄. Après traitement habituel, nous isolons 1.4 g (0.0035 mole) de (-)-phényl- α -naphtylméthyl(-)-menthoxyasilane (Rdt. 70%). ($[\alpha]_D -52.6^\circ$, *c* 6.9 pentane).

(c) La même réaction est effectuée à partir de 10 ml de réactif de Grignard

(0.85 M) et 2.1 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtylchloro-(–)-menthoxyasilane. ($[\alpha]_D -31.9^\circ$, F. 106°C) dans 30 ml de THF fraîchement distillé. La réaction est laissée 1 h à température ambiante. Par chromatographie sur alumine acide, éluant benzène—éther de pétrole (20/80), on isole le diastéréoisomère (+)-phényl- α -naphtylméthyl-(–)-menthoxyasilane. ($[\alpha]_D -46.5^\circ$, c 7.9 (CCl_4)).

En faisant réagir le magnésien dans l'éther anhydre sur l'autre diastéréoisomère phényl- α -naphtylchloro-(–)-menthoxyasilane ($[\alpha]_D -69.1^\circ$) nous obtenons le diastéréoisomère de point de fusion le plus élevé, (–)-phényl- α -naphtylméthyl-(–)-menthoxyasilane ($[\alpha]_D -51.7^\circ$, c 8.3 (pentane)).

Remarques

Les spectres infrarouges, notés en cm^{-1} , ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman - IR 8, et d'un appareil Perkin - Elmer 257.

Nous avons utilisé deux spectromètres de résonance magnétique nucléaire (RMN): Varian A - 60 et Varian T - 60. Le déplacement chimique (τ) des protons du tétraméthylsilane est défini être de 10 ppm, et le déplacement chimique des autres protons se réfère à cette valeur.

Nous avons identifié quelques produits par chromatographie en phase vapeur (CPV) avec un appareil Intersmat IGC 12 M, sur colonne SE 30, gaz vecteur H_2 .

Les points de fusion ont été mesurés en capillaires, à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli, et ne sont pas corrigés. Dans certain cas, nous reportons la valeur obtenue avec un microcalorimètre différentiel Perkin - Elmer DSC 1.

Les activités optiques ont été mesurées sur un polarimètre Perkin - Elmer 141, à 589 nm. Les rotations spécifiques correspondent à des concentrations en silane dans le pentane, environ 10 mg/ml.

Bibliographie

- 1 M. Gielen, C. Dehouck, H. Moktar-Jamai et J. Topart, *Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds*, Freund Publishing House Ltd., Tel-Aviv, Vol. 1 (1972).
- 2 R. Belloli, *J. Chem. Educ.*, 46 (1969) 640.
- 3 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 4 F.H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 168.
- 5 E.L. Muetterties et R.A. Schunn, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20 (1966) 245.
- 6 R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal Chem.*, 35 (1972) 51.
- 7 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1972) 1497.
- 8 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229.
- 9 K.E. De Bruin et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7393.
- 10 J. Klebe et H. Finkbeiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7255.
- 11 R. Corriu, G. Lanneau et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1968) 458.
- 12 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1971) 2771.
- 13 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 14 R. Corriu et G. Lanneau, *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C*, 267 (1968) 782.
- 15 R. Corriu, G. Lanneau et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.
- 16 R.S. Cahn, C.K. Ingold et V. Prelog, *Experientia*, 12 (1956) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 385.
- 17 V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 36 (1953) 308.
- 18 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et M. Leard, *Chem. Commun.*, (1971) 1178.
- 19 J. Mathieu et J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1968) 1211.
- 20 K.K. Andersen, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1953.
- 21 J. Jacobus et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5228.
- 22 M. Axelrod, P. Bickart, J. Jacobus, M.M. Green et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4835.
- 23 K. Mislow, *Rec. Chem. Progr.*, 28 (1967) 217.
- 24 F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 25 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.

- 26 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7061.
- 27 K. Hayashi, J. Iyoda et J. Shihara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 28 M. Pereyre et J. Pijselman, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C27.
- 29 L.H. Sommer, C.L. Frye et G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3276.
- 30 A.D. Allen et S.J. Lavery, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1263.
- 31 Y. Okaya et T. Ashida, *Acta. Cryst.*, 20 (1966) 461.
- 32 R.A. Lewis, O. Rorpiun et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4847.
- 33 C.E. Johnson et F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 34 A. Holt, A.W.P. Jarvie et G.J. Jervis, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 75; *J. Chem. Soc. Perkin II*, 2 (1973) 114.
- 35 E.L. Eliel, S.H. Schroeter, T.J. Brett et F.J. Biros, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3327.
- 36 T.H. Siddal et C.A. Frohaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3467.
- 37 G.W. Parker et J.D. Memory, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 1388.
- 38 J.A. Kanters et A.M. Van Veen, *Cryst. Struct. Commun.*, 2 (1973) 261.
- 39 P. Jolibois, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 155 (1912) 213.