

Journal of Organometallic Chemistry, 64 (1974) 79—91
 ©Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES SATURÉS OU ARYLIQUES SUR LES ORGANOSILANES ASYMÉTRIQUES BIFONCTIONNELS. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX SILANES CHIRAUX MONOFONCTIONNELS

R.J.P. CORRIU, G.F. LANNEAU et M. LEARD

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34000 - Montpellier (France)

(Reçu le 9 avril 1973)

Summary

A general method to synthesise optically-active silicon compounds is described. Monofunctional chiral organosilanes of known absolute configuration are obtained, with high stereospecificity, by coupling the asymmetric bifunctional organosilicon compounds Ph- α -Np(-)MenOSiH (I), Ph- α -Np(-)MenOSiCl (II) and Ph- α -Np(-)MenOSiOMe (III) with saturated, vinylic or aryllic organometallic reagents (M = Li, Mg).

When two ligands of different reactivity such as (H and OMen) or (Cl and OMen) are bonded to silicon, the more polarisable functional group is always replaced. The stereochemistry of these reactions is analogous to that observed for monofunctional organosilanes. The menthoxy group of (I) is substituted with retention of configuration. In the case of the chlorosilane (II), only the function \equiv Si-Cl reacts with inversion of configuration. For the dialkoxysilane (III), the substitution of the less bulky methoxy group proceeds with retention of configuration.

Résumé

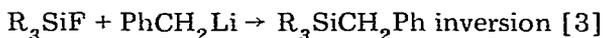
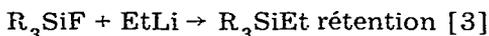
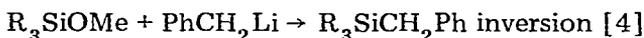
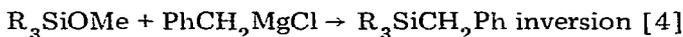
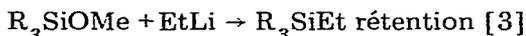
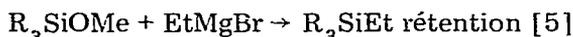
Une méthode générale de préparation de composés siliciés optiquement actifs est décrite. L'action des organométalliques saturés, vinyliques ou aryliques (M = Li, Mg) sur les silanes bifonctionnels asymétriques Ph- α -Np(-)MenOSiH (I), Ph- α -Np(-)MenOSiCl (II) et Ph- α -Np(-)MenOSiOMe (III), conduit stéréospécifiquement aux silanes monofonctionnels de configuration absolue connue.

Nos résultats montrent que lorsque deux fonctions de réactivité très différente, tels que (H, OMen) ou (Cl, OMen) sont liées au silicium, c'est toujours le

groupement le plus polarisable qui est substitué. La stéréochimie de ces substitutions est analogue à celle observée avec les silanes monofonctionnels. Le groupement menthoxy du silane (I) est substitué avec rétention. Dans le cas du chlorosilane (II) la liaison $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ réagit sélectivement avec inversion. Le dialcoxysilane (III) conduit toujours à la substitution du plus petit groupement (OMe) avec rétention de configuration.

Introduction

Les travaux de Sommer et coll. [1] ont montré que les organométalliques réagissent stéréospécifiquement sur les organosilanes monofonctionnels du type $\text{Ph-}\alpha\text{-NpMeSiX}$ [2]. Ces auteurs ont observé une variation de la stéréochimie avec la nature du radical R de l'organométallique. La liaison $\text{Si}-\text{Cl}$ est substituée avec inversion de configuration quel que soit l'organométallique [3]. Parallèlement, dans le cas de la fonction $\text{Si}-\text{H}$ [4], on observe généralement de la rétention de configuration. Par contre, la stéréochimie prédominante pour F, OMe dépend de la nature de RM.



L'extension de cette étude à divers composés siliciés monofonctionnels, linéaires [6,7], ou cycliques [8,9], a permis de mettre en évidence les facteurs essentiels agissant sur les stéréochimies observées: (a) la nature du groupement substitué X, (b) la nature du réactif et (c) l'environnement de l'atome de silicium.

Dans notre laboratoire, les résultats obtenus sur les différentes fonctions du dérivé cyclique α -naphtyl-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4,-naphtalène ont montré l'importance de l'environnement autour du silicium. Les lithiens saturés réagissent sur ce composé avec rétention [8] quelle que soit la fonction substituée (X = H, Cl, F, OMe). La réactivité plus grande du cyclosilane s'accompagne d'un glissement de la stéréochimie vers la rétention de configuration.

Par ailleurs, Sommer et coll. ont synthétisé un organosilane asymétrique fonctionnel, le tétraphényl-1,2,2,2-méthyl-1 menthoxydisilane [10]. Le remplacement de R (α -naphtyle, benzhydryle, néopentyle) par Ph_3Si n'a pas apporté de modification notable de la stéréochimie des réactions, si ce n'est une aptitude plus grande à la racémisation des produits. Toutefois, Rosborough signale [11] la possibilité de substitution du chlore sur le disilane bifonctionnel avec rétention de configuration. Il semble donc que la stéréochimie de la substitution sur le silicium puisse dépendre de la nature des substituants liés à l'atome central.

TABLEAU 1

REACTIONS DU (S)(R)-Ph- α -Np (-) MenOSiH AVEC LES ORGANOMETALLIQUES SATURÉS VINYL-
IQUES ET ARYLIQUES

No.	Réactif		Solvant	Produit		$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	Stéréochimie	
	RMgX	RLi		Ph- α -NpHSi* α R	Chiralité \equiv Si-R (Si)	brut	max	(%) ^a	
1	Mc		Et ₂ O	(S)	Si-Me	-32.9	-34.0 ^b	98	retention
2		Me	Et ₂ O	(S)	Si-Me	-29.0	-34.0 ^b	93	retention
3	Et		Et ₂ O	(S)	Si-Et	-24.0	-24.1 ^b	98	retention
4		Et	Et ₂ O	(S)	Si-Et	-23.9	-24.1 ^b	96	retention
5	n-Pr		Et ₂ O	(S)	Si-n-Pr	- 9.1	-11 ^d	92	retention
6	n-Bu		THF	(S)	Si-n-Bu	-14.1	-15.1 ^d	96	retention
7		n-Bu	Et ₂ O	(S)	Si-n-Bu	-14.0	-15.1 ^d	95	retention
8	i-Pr		THF	(S)	Si-i-Pr	-13.2	-14.2 ^d	97	retention
9	i-Bu		THF	(S)	Si-i-Bu	-18.1	-18.7 ^d	98	retention
10		neo-Pent	Pentane	(S)	Si-neo-Pent	-18.8	-19.6 ^c	90	retention
11		t-Bu	Pentane	(S)	Si-t-Bu	-41.5	-48.1 ^c	93	retention
12	Vi		THF	(S)	Si-Vi	-15.6	-16.9 ^e	96	retention
13	MeO-Ph		Et ₂ O	(R)	Si-Ph-OMe	+ 4.3	-	-	retention
14		Me-Ph	Et ₂ O	(R)	Si-Ph-CH ₃	+ 4.4	+ 5.4 ^c	91	retention

^a Les stéréospécificités sont calculées à partir de la rotation maximum reportée pour les composés. ^b Dans 2 cas (réactions 1 - 3), la pureté optique des silanes cristallisés [20] de rotation maximum a été déterminée par la méthode de Jacques et Fouquay [21]. ^c Les silanes de rotation maximum (réactions 10,11,14) sont cristallisés. Plusieurs recristallisations n'ont pas modifié leur activité optique. Nous leur attribuons une pureté optique voisine de 100%. ^d Les composés liquides de rotation maximum sont considérés comme optiquement purs. ^e La pureté optique du silane (réaction 12) a été démontrée précédemment [22].

Le fait d'obtenir un silane chiral nous permet de calculer directement la pureté optique des produits obtenus [18,19]. Les résultats du Tableau 1 montrent que pour toute la série d'organométalliques saturés considérés, la réaction reste très stéréospécifique (> 90%).

Les substitutions demandent des conditions opératoires assez douces. Les réactions sont propres, on n'observe pratiquement pas de formation de polymères et on aboutit uniquement au silane avec de bons rendements. Il est intéressant de noter que les organolithiens, qui ont une réactivité plus grande que les réactifs de Grignard [23], conduisent à des silanes de moins bonne pureté optique.

Nous avons également considéré l'action des organométalliques sur le chlorosilane asymétrique bifonctionnel (R)(R)-II, Ph- α -Np(-)MenOSiCl, ($[\alpha]_D$ - 30.9° (pentane)). Nous observons, dans tous les cas, la monosubstitution sélective de l'atome de chlore. Sur le Tableau 2 sont résumés les résultats obtenus à partir de ce composé.

Les réactions sont très stéréospécifiques; nous observons, dans le cas où elle est mesurable, une stéréospécificité supérieure à 90%. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas des magnésiens saturés, moins réactifs que les organolithiens.

Les récents résultats, obtenus dans notre laboratoire sur des dialcoxysilanes diversement encombrés [24], montrent que les réactifs de Grignard saturés, vinyliques ou aryliques substituent sélectivement le groupe alcoyle le moins volumineux. Dans le cas du dérivé chiral (S)(R)-III, Ph- α -Np(-)MenOSiOMe nous avons précédemment signalé la substitution sélective et stéréospécifique [25,26] du plus petit groupement méthoxyle par action des réactifs de Grignard et des lithiens saturés.

TABLEAU 2

REACTIONS DU (R)(R)-Ph- α -Np(-)MenOSiCl AVEC LES ORGANOMETALLIQUES SATURES, VINyliques ET ARYLIQUES

No	Réactif ^a		Solvant	Ph- α -Np(-)MenOSiR		[α] _D	Rdt (%)	Stéréochimie (%) ^b	
	RMgX	RLi		(Si)	\equiv Si-R				
15	Me		Et ₂ O	(R)	Si-Me	-46.6	89	100	inversion
16	Me		THF	(R)	Si-Me	-46.5	91	100	inversion [12]
17		Me	Et ₂ O	(R)	Si-Me	-47.1	87	96	inversion
18	Et		Et ₂ O	(R)	Si-Et	-40.7	87	97 ^c	inversion
19		n-Bu	Et ₂ O	(R)	Si-n-Bu	-35.7	81	(95)	inversion
20	Vi		THF	(R)	Si-Vi	-46.9	89	100	inversion
21		Vi	Et ₂ O	(R)	Si-Vi	-45.9	67	90	inversion
22	MeOPh		Et ₂ O	(S)	Si-Ph-OMe	-30.9	64	(55)	inversion
23		CH ₃ Ph	Et ₂ O	(S)	Si-Ph-CH ₃	-41.6	52	-	inversion

^a Les réactions sont effectuées à partir du (R)(R)-Ph- α -Np(-)MenOSiCl ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$, F. 107° C). ^b Les stéréospécificités sont calculées, sauf cas précisé, à partir des spectres RMN des composés diastéréoisomères (cf. partie expérimentale). ^c Pour ce composé, nous avons calculé une valeur approximative de la stéréospécificité à partir de la rotation spécifique des diastéréoisomères optiquement purs cristallisés ($[\alpha]_D - 38.9^\circ$; $[\alpha]_D - 74.5^\circ$).

Nous reportons sur le Tableau 3 les résultats obtenus par action des organométalliques insaturés sur le composé III. Leur comportement est analogue à celui des dérivés saturés correspondants. Le Grignard vinylique réagit sélectivement dans le tétrahydrofurane (THF). Nous observons la substitution stéréospécifique du groupement méthoxyle. L'action du bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium nécessite des conditions opératoires plus rigoureuses ce qui correspond à une diminution de la stéréospécificité observée. Dans le cas des organolithiens plus réactifs, la substitution est moins sélective. Elle s'effectue concurremment sur les deux groupes alcoxyles. Nous n'avons reporté dans le Tableau 3, que les menthoxysilanes prépondérants (pourcentage > 80%). La possibilité de substitution des 2 fonctions sera discutée ultérieurement [29].

Il est à noter que les dérivés aromatiques donnent de faibles rendements en produit attendu, du fait de la formation de siloxanes. Cette méthode ne semble donc pas la meilleure pour préparer des composés de ce type. Il est préférable d'accéder à ceux-ci à partir du dérivé chloré Ph- α -Np(-)MenOSiCl, bien que la réaction soit moins stéréospécifique.

TABLEAU 3

No	Réactif ^a	Solvant	Produit		[α] _D brut	[α] _D max.	Stéréochimie (%) ^c	
			Ph- α -Np(-)MenOSiR	Chiralité \equiv Si-R (Si)				
24	ViMgBr ^b	THF	(S)	\equiv Si-Vi	-42.4	-41.9	95	retention
25	ViLi	Et ₂ O	(S)	\equiv Si-Vi	-42.1	-41.9	98	retention
26	MeO-Ph-MgBr	THF	(R)	\equiv Si-Ph-OMe	-27.9	-	(90)	retention
27	CH ₃ -PhLi	Et ₂ O	(R)	\equiv Si-Ph-CH ₃	-36.4	-	82	retention

^a Les réactions sont effectuées à partir du phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxysilane, ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$ (pentane), F. 104° C). ^b L'action du magnésien de vinyle sur l'autre diastéréoisomère (R)(R)-III ($[\alpha]_D - 73.4^\circ$, F. 81° C) conduit au phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxysilane ($[\alpha]_D - 46.6^\circ$), avec une très bonne stéréospécificité (98% retention). ^c Les stéréospécificités sont calculées par spectroscopie RMN (réactions 24, 25, 26). Pour la réaction 27, nous avons évalué la stéréospécificité de la substitution à partir de la pureté optique du silane (\equiv Si-H), obtenu par réduction avec AlH₃ du menthoxysilane (> 95% retention).

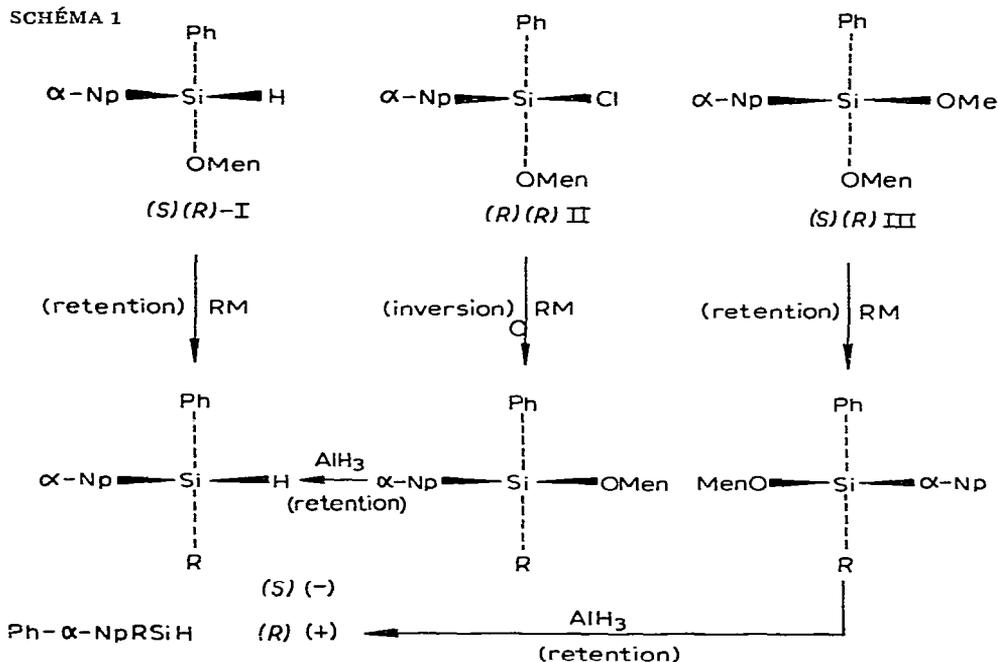
Discussion

Nous avons résumé sur le Schéma 1 les résultats stéréochimiques observés pour un même réactif organométallique RM.

La configuration absolue des 3 organosilanes chiraux bifonctionnels a été déterminée dans un travail précédent [12]. Egalement, dans le cas où R = méthyle, la configuration du (*R*)(+)-Ph- α -NpRSiH a été déterminée par étude du diagramme de rayons X [16]. Le fait de connaître la configuration du réactif et du produit nous permet d'affirmer que la réaction de CH₃MgBr et CH₃Li s'effectue sur (I) avec rétention de configuration.

Tous les silanes (cf. Tableau 1) obtenus par action des organométalliques saturés ou insaturés (réactions 1 - 12) avec le mentoxysilane (*S*)(*R*)-I, présentent des courbes de dispersion rotatoire (ORD) négatives*. Ils ont donc la même configuration. Il s'en suit que les lithiens et magnésiens de type saturé ou insaturé substituent le groupement mentoxyle du composé (I) avec rétention de configuration. Ce résultat est d'ailleurs conforme à ce qui a été observé dans le cas des dérivés monofonctionnels.

Les mentoxysilanes Ph- α -Np(-)MenOSiR, obtenus dans la réaction de RM [25] avec le dialcoxysilane (*S*)(*R*)-III et le chlorosilane (*R*)(*R*)-II sont de configuration opposée au niveau du silicium. Il en est évidemment de même des



* Dans le cas particulier où R = *p*-méthoxyphényle, *p*-tolyle, nous observons des courbes ORD positives. Cette anomalie de l'activité optique est probablement due à la présence des chromophores aromatiques [27] dont on sait qu'ils sont susceptibles de modifier les courbes ORD [28]. Il est toutefois raisonnable, d'après la stéréochimie des réactions, de leur attribuer la même configuration que les dérivés (*S*)(-)-Ph- α -NpRSiH saturés. Les règles de priorité nous amènent à conclure à la dénomination (*R*) pour ces deux composés.

silanes obtenus après réduction. Ainsi, la substitution des liaisons $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ et $\equiv\text{Si}-\text{OMe}$ procède avec une stéréochimie opposée. Par analogie aux résultats observés dans le cas des silanes linéaires monofonctionnels [2 - 7], il est raisonnable de considérer que la substitution du chlorosilane conduit à de l'inversion, et celle du méthoxysilane à de la rétention de configuration au niveau du silicium, puisque ce sont les stéréochimies généralement observées sur ces deux fonctions. Notons d'ailleurs que la réduction de ces menthoxy-silanes par AlH_3 confirme ces conclusions, comme cela est illustré dans le Schéma 1, la réduction étant bien connue [20] pour s'effectuer avec rétention de configuration.

Conclusion

L'action stéréospécifique des réactifs de Grignard et des organolithiens saturés, vinyliques ou aryliques sur les silanes bifonctionnels asymétriques est, à notre connaissance, l'une des meilleures méthodes actuelles de préparation de dérivés monofonctionnels optiquement actifs. L'utilisation des dérivés $(R)(R)\text{-Ph-}\alpha\text{-Np(-)MenOSiOMe}$ conduit sélectivement aux deux séries de diastéréoisomères monofonctionnels. A partir du composé $(S)(R)\text{-Ph-}\alpha\text{-Np(-)MenOSiH}$, nous avons également un moyen d'accès rapide et très général aux silanes ($\equiv\text{Si}-\text{H}$) chiraux de configuration absolue connue.

Nos résultats montrent que lorsque deux substituants labiles très différents sont liés au silicium, tels que (H, OMe) ou (Cl, OMe), la différence de réactivité est telle que c'est toujours le groupement le plus polarisable qui est substitué. La stéréochimie est analogue à celle observée avec les silanes monofonctionnels: la substitution des chlorosilanes procède avec inversion, celle des alcoxy-silanes avec rétention de configuration au niveau du silicium. Le mécanisme de ces substitutions sera envisagé dans une prochaine publication [29].

Partie expérimentale

I. Technique générale

Les réactifs organométalliques sont préparés sous azote, selon les méthodes couramment employées au laboratoire [30]. Ceux-ci sont dosés avant leur utilisation par acidimétrie ou par iodométrie selon la méthode de Jolibois [31]. L'organométallique est ajouté selon les cas goutte à goutte par une ampoule ou en une seule fois à l'aide d'une seringue. Lorsque la réaction est terminée le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide (10% HCl). La phase organique est extraite à l'éther, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination du solvant, les produits sont purifiés par chromatographie d'adsorption, ou par distillation fractionnée.

Les produits sont identifiés par chromatographie en phase vapeur (CPV) et par comparaison des spectres IR et RMN avec ceux des silanes authentiques. L'analyse centésimale des composés nouveaux a été effectuée au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. que nous remercions. Les rotations spécifiques, mesurées à 589 nm correspondent à des concentrations d'environ 10 mg/ml du silane dans le pentane, toujours pris comme solvant.

II. Action des organomagnésiens sur les silanes bifonctionnels

A. Réactifs de Grignard saturés

(1) *Action du bromure de méthylmagnésium. (a) Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* Cette manipulation a été décrite précédemment [12].

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* Sous azote, 5 ml (0.004 mole) de magnésien sont ajoutés à 1.6 g de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) dans 20 ml Et₂O. La réaction est laissée 2 h à température ambiante. Après traitement, on isole par chromatographie 1.07 g de phényl- α -naphtylméthyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 46.6^\circ$) (Rdt. 70%).

(2) *Action du bromure d'éthylmagnésium. (a) Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On additione 0.01 mole de magnésien (1.1 M) à 2 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) dans 25 ml Et₂O. On chauffe 2 h à reflux du solvant. Après traitement, on isole 1.1 g de (-)phényl- α -naphtyléthylsilane [32] (Rdt. 81%). ($[\alpha]_D - 24.0^\circ$).

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* A 6 g (0.014 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) dans 30 ml Et₂O, on ajoute 20 ml de réactif de Grignard (1.1 M). Le mélange réactionnel est agité 8 h à reflux du solvant. Après traitement, on obtient 4.65 g de phényl- α -naphtyléthyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 40.7^\circ$) (Rdt. 81%). Le composé est identifié par RMN et IR. En particulier, on observe en RMN un doublet à τ 9.54 correspondant au Me(pro S) du groupe isopropyle.

(3) *Action du bromure de n-propylmagnésium. (a) Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* 10 ml de bromure de n-propylmagnésium (1.7 M) sont ajoutés à 3.9 g (0.01 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) dans 30 ml Et₂O. Le mélange réactionnel est chauffé 12 h à reflux du solvant. On isole par chromatographie 2.4 g de phényl- α -naphtyl-n-propylsilane (Rdt. 87%) ($[\alpha]_D - 9.1^\circ$).

(4) *Action du bromure de n-butylmagnésium. Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On ajoute 8 ml (0.0095 mole) de magnésien de n-butyle à 2 g (0.0051 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 65.8^\circ$) dans 25 ml de THF, fraîchement distillé. Les composés sont laissés 4 h en réaction à température ambiante. Après traitement, on isole 1.1 g (0.0038 mole) de (-)phényl α -naphtyl-n-butylsilane [25] ($[\alpha]_D - 14.07^\circ$).

(5) *Action du bromure d'isopropylmagnésium. (a) Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* 20 ml de solution (0.85 M) de magnésien d'isopropyle sont ajoutés à 1.9 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$), dans 20 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité 3 h à léger reflux du solvant. Après traitement habituel, on isole par chromatographie sur couche mince préparative 900 mg de (-)phényl- α -naphtylisopropylsilane ($[\alpha]_D - 13.2^\circ$). Analyse: Trouvé: C, 82.47, H, 7.50; Si, 9.90. C₁₉H₂₀Si calc.: C, 82.52, H, 7.31, Si, 10.17%.

(6) *Action du bromure d'isobutylmagnésium. Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* 17 ml (0.015 mole) de bromure d'isobutylmagnésium (0.86 M) sont ajoutés à 3 g (0.0077 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) dans 30 ml de THF. On agite le mélange 4 h à reflux du solvant. Après traitement, on isole 1.65 g (0.0057 mole) de (-)phényl- α -naphtylisobutylsilane [25], ($[\alpha]_D - 18.1^\circ$).

B. Réactifs de Grignard insaturés

(1) *Action du bromure de vinylmagnésium. (a) Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* 6 ml (0.01 mole) de magnésien de vinyle (1.75 M) sont ajoutés à 1.95 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$), dans 20 ml de THF. La réaction est laissée 1 h à reflux. Après traitement habituel, on isole 1 g (0.0039 mole) de (-)phényl- α -naphtylvinylsilane [32] ($[\alpha]_D - 15.6^\circ$).

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* 6 ml (0.01 mole) de bromure de vinylmagnésium sont additionnés sur 3 g (0.007 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) dans 30 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité 1/2 h à température ambiante. Après hydrolyse et extraction, on isole par chromatographie 2.3 g (0.0055 mole) de phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxyasilane, ($[\alpha]_D - 46.9^\circ$).

Le composé est identifié par CPV et par comparaison de son spectre IR avec celui du silane authentique [32]. Le spectre RMN présente certaines différences, en particulier: doublet Me(pro S) τ 9.41.

(c) *Substitution du phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane.* On ajoute 8 ml (0.014 mole) de magnésien de vinyle à 3.5 g (0.0082 mole) de phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$) dans 30 ml de THF. On chauffe 4 h à reflux du solvant. Après traitement, une chromatographie rapide sur colonne d'alumine acide, éluant benzène, permet d'isoler 2.4 g (0.0056 mole) de phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 42.4^\circ$); F. 91°C). RMN: Doublet (Me) à τ 9.52).

La même réaction effectuée à partir de l'autre diastéréoisomère Ph- α -Np(MeO)SiOMen ($[\alpha]_D - 73.4^\circ$) aboutit au phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 46.6^\circ$) (doublet Me τ 9.41).

(2) *Action du bromure de p-méthoxyphénylmagnésium. (a) Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On mélange 20 ml (0.025 mole) de magnésien de p-méthoxyphényle (1.25 M) et 3.9 g (0.01 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$). Temps de réaction: 12 h à température ambiante. Après traitement habituel, on obtient 2 silanes différenciés en chromatographie. Le produit silicié attendu, phényl- α -naphtyl-p-méthoxyphénylsilane, est isolé par chromatographie sur couche mince préparative, soit 780 mg (0.0023 mole) ($[\alpha]_D + 4.3^\circ$). Analyse: Trouvé: C, 82.37; H, 6.07; Si, 7.98. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{SiO}$ calc.: C, 81.13, H, 5.92; Si, 8.25%.

Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure proposée. ($\nu(\text{Si-H}) - 2120 \text{ cm}^{-1}$). RMN: singulet τ 4.24 (Si-H); singulet τ 6.3 (3 H méthoxy).

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* On ajoute 12.5 ml (0.01 mole) de bromure de p-méthoxyphénylmagnésium (1.25 M) à

2.6 g (0.006 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane, ($[\alpha]_D - 31.9^\circ$ pentane) dans 30 ml Et_2O . Le mélange réactionnel est agité 3 h à température ambiante. Après traitement, on isole 1.9 g (0.0039 mole) de phényl- α -naphtyl-*p*-méthoxyphényl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D^{23} - 30.9^\circ$). Analyse: Trouvé: C, 80.64, H, 7.69; Si, 5.70. $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 80.11; H, 7.75; Si, 5.67%.

(c) *Substitution du phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane.* On ajoute 0.013 mole de bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium (1.25 M) à 0.01 mole de phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$) dans 20 ml Et_2O . La réaction n'a pas lieu à température ambiante; on ajoute à nouveau 0.013 mole de magnésien et 20 ml de THF, puis le mélange réactionnel est porté 24 h à reflux. Après traitement habituel, le produit est d'abord purifié sur charbon animal, puis par chromatographie sur colonne d'alumine acide (éluant 30% benzène-70% éther de pétrole). On recueille la première fraction contenant le phényl- α -naphtyl-*p*-méthoxyphényl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 27.9^\circ$).

Caractéristiques RMN: multiplet $\tau \cong 3.0$ (16 H) aromatiques; singulet τ 6.4 (3H) *p*-méthoxyle; massif τ 6.6 (1H) menthoxy (>CH-O-Si); massifs de τ 7.4 à 9.7 protons du menthoxy, dont le Me(pro *S*) à $\tau \cong 9.68$.

III. Action des organolithiens sur les silanes bifonctionnels

A. Lithiens saturés

(1) *Action du méthyllithium.* (a) *Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On additionne 5 ml (0.003 mole) de méthyllithium (0.6 M) à 1.1 g (0.0028 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) dans 25 ml Et_2O . Le mélange réactionnel est agité 1/2 h. Après traitement habituel, on isole par chromatographie le (-)phényl- α -naphtylméthylsilane ($[\alpha]_D - 29.0^\circ$).

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* Le mélange de 30 ml (0.016 mole) de méthyllithium (0.6M) et 6.4 g (0.015 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) avec 30 ml Et_2O , est agité 1 h à température ambiante. Après traitement habituel, on isole par distillation 4.9 g (0.012 mole) de phényl- α -naphtylméthyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 47.1^\circ$).

(2) *Action de l'éthyllithium.* (a) *Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On ajoute 0.006 mole d'éthyllithium (0.85 M) à 2.1 g (0.0052 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 61.7^\circ$) dans 20 ml Et_2O . Temps de contact 1/2 h. On isole par chromatographie le (-)phényl- α -naphtyléthylsilane [32] ($[\alpha]_D - 23.9^\circ$).

(3) *Action du n-butyllithium.* (a) *Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On ajoute 8.6 ml (0.006 mole) de n-butyllithium (0.7 N) à 2.1 g (0.0052 mole) de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 65.4^\circ$) dans 20 ml Et_2O . Temps de contact: 1 h. On isole 1.1 g (0.0038 mole) de phényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D - 14.0^\circ$).

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* Le mélange de 3 ml (0.0027 mole) de n-butyllithium (0.9 M) et 1.1 g (0.0026 mole)

de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 31.8^\circ$) dans 15 ml Et₂O est agité 10 min à 0°C. Après traitement, on isole le phényl- α -naphtyl-n-butyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 35.68^\circ$). RMN (Me (pro S) à τ 9.54).

(4) *Action du néopentyllithium.* Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane. On ajoute très rapidement 0.032 mole de néopentyllithium/pentane à 10 g (0.026 mole) de silane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) dans 150 ml de pentane anhydre. On traite aussitôt selon la technique habituelle. Par chromatographie, on isole le phényl- α -naphtylnéopentylsilane ($[\alpha]_D - 18.8^\circ$). Après cristallisation dans le pentane, on récupère le silane ($[\alpha]_D - 19.6^\circ$). F. 38 - 40°C. Plusieurs recristallisations ne modifient par l'activité optique. Analyse: Trouvé: C, 82.98; H, 7.94; Si, 9.02. C₂₁H₂₄Si calc.: C, 82.9; H, 7.9; Si, 9.2%.

(5) *Action du t-butyllithium.* Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane. Dans 50 ml de pentane, on ajoute simultanément goutte à goutte 0.028 mole de t-butyllithium et 0.026 mole de silane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$). Après traitement on isole par chromatographie sur colonne d'alumine acide (éluant benzène - éther de pétrole 5/95), le (-)phényl- α -naphtyl-t-butylsilane ($[\alpha]_D - 41.5^\circ$) (c 12.1 pentane). Plusieurs recristallisations dans le pentane conduisent au silane ($[\alpha]_D - 48.1^\circ$, F. 45 - 47°C). Analyse: Trouvé: C, 82.79; H, 7.56; Si, 9.66. C₂₀H₂₂Si calc.: C, 82.75; H, 7.65; Si, 9.65%.

B. Lithiens insaturés

(1) *Action du vinyllithium.* Un défaut de phényllithium (0.055 mole) est ajouté sous azote à 5 g (0.022 mole) de tétravinylétain, dans 50 ml d'éther anhydre. Après décantation, on dose le vinyllithium surnageant (0.4M).

(a) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* On ajoute, à 0°C, 15 ml (0.006 mole) de vinyllithium à 1.67 g (0.004 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) dans 20 ml Et₂O. Temps de contact 15 min. Après traitement habituel, on isole par chromatographie 1.1 g (Rdt. 67%) de phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 45.9^\circ$).

Caractéristiques RMN: Me (pro S) du menthoxyyle τ 9.41.

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane.* De la même manière que précédemment, 15 ml (0.006 mole) de vinyllithium (0.4 M) et 2.2 g (0.005 mole) de phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$) sont mélangés à 0°C. Temps de contact 30 min à température ambiante. Après traitement habituel, on sépare par chromatographie 1.3 g (0.003 mole) de phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 42.1^\circ$). Caractéristique RMN: Me (pro S) τ 9.52. La présence de l'autre diastéréoisomère n'est pas détectée en RMN.

(2) *Action du tolyllithium.* (a) *Substitution du phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane.* On met en réaction 4 g (0.01 mole), de phényl- α -naphtyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 66.2^\circ$) avec 8.7 ml (0.012 mole) de *p*-tolyllithium (1.37 M). On agite 10 min le mélange. Après traitement, on isole par chromatographie le (+)phényl- α -naphtyltolylsilane ($[\alpha]_D + 4.4^\circ$). Par cristallisation fractionnée dans le pentane, on purifie le produit ($[\alpha]_D + 5.4^\circ$, F. 88°C). Analyse: Trouvé: C, 84.52; H, 6.34; Si, 9.07. C₂₃H₂₀Si calc.: C, 85.13; H, 6.21; Si, 8.66%.

(b) *Substitution du phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane.* On ajoute rapidement 5 ml (0.0068 mole) de *p*-tolyllithium, à 0°C, à 2 g (0.0047 mole) de phényl- α -naphtylchloro(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$). Temps de contact 10 min. Après traitement, on sépare (Rdt. 52%) le phényl- α -naphtyltolyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 41.6^\circ$).

(c) *Substitution du phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane.* Le mélange de 8 ml (0.011 mole) de *p*-tolyllithium et 4.2 g (0.01 mole) de phényl- α -naphtylméthoxy(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$) est agité 15 min à 0°C, puis ramené à température ambiante. Une chromatographie préparative sur couche mince permet de séparer 900 mg de phényl- α -naphtyl-*p*-tolyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D^{19} - 36.4^\circ$). La stéréospécificité de la réaction est obtenue à partir de l'activité optique du composé de réduction ($\equiv\text{Si-H}$).

IV. Réduction des différents alcoxyasilanes

A. Technique générale

Nous utilisons le plus souvent, comme agent réducteur, l'hydrure mixte d'aluminium et lithium (LiAlH_4) dans l'éther éthylique. Toutefois, certaines réductions ont été effectuées avec de l'hydrure d'aluminium (AlH_3) préparé "in situ" par action d'hydrure d'aluminium et lithium sur du chlorure d'aluminium, dans le rapport 3 moles/1 mole. Le mélange est porté 1/4 h à reflux d'éther. L'alcoxyasilane est alors ajouté dans le milieu réactionnel. Quand la réaction est terminée, les composés sont hydrolysés en solution 10% HCl, la phase étherée séparée et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Les silanes sont isolés selon les techniques habituelles, par distillation ou chromatographie d'adsorption. Les composés sont identifiés selon les cas par CPV ou spectroscopie IR et RMN.

B. Réduction des alcoxyasilanes

*Préparation du (-)phényl- α -naphtyl-*p*-tolylsilane.* La réduction de 700 mg de phényl- α -naphtyl-*p*-tolyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 36.4^\circ$), obtenu par action du *p*-tolyllithium sur le Ph- α -Np(MeO)SiOMen. ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$), avec 0.14 g de AlCl_3 et 0.12 g de LiAlH_4 conduit à 280 mg de (-)phényl- α -naphtyl-*p*-tolylsilane ($[\alpha]_D - 3.45^\circ$).

Préparation du phényl- α -naphtylvinylsilane. A un mélange de 0.7 g de AlCl_3 et 0.6 g de LiAlH_4 , on ajoute 2.2 g de phényl- α -naphtylvinyl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 46.9^\circ$) provenant de l'action de ViMgBr avec le Ph- α -NpCl-SiOMen ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$). On isole en fin de réaction 900 mg de (-)phényl- α -naphtylvinylsilane ($[\alpha]_D - 16.0^\circ$) [32].

La même opération est effectuée à partir du silane provenant de l'action du magnésien de vinyle avec le Ph- α -Np(MeO)SiOMen ($[\alpha]_D - 58.4^\circ$).

On aboutit au silane (+)-Ph- α -NpViSiH. ($[\alpha]_D + 15.7^\circ$).

*Préparation du (+)-phényl- α -naphtyl-*p*-méthoxyphénylsilane.* De la même manière que précédemment, l'action de 0.14 g de AlCl_3 et 0.12 g de LiAlH_4 avec 800 mg de phényl- α -naphtyl-*p*-méthoxyphényl(-)menthoxyasilane ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) (préparé à partir du Ph- α -NpClSiOMen ($[\alpha]_D - 30.9^\circ$) avec le bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium) conduit au phényl- α -naphtyl-*p*-méthoxyphénylsilane ($[\alpha]_D + 0.32^\circ$).

Bibliographie

- 1 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York, 1965.
- 2 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 3 L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862.
- 4 L.H. Sommer et W.D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5802.
- 5 L.H. Sommer, P.G. Rodewald et G.A. Parker, *Tetrahedron Lett.*, 18 (1962) 821.
- 6 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229.
- 7 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim.*, 4 (1972) 1497.
- 8 R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 221.
- 9 R. Corriu et J. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 10 L.H. Sommer et K.T. Rosborough, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7067.
- 11 K.T. Rosborough, Ph.D. Thesis 1967, *Pennsylvania University (U.S.A.)*.
- 12 R. Corriu et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 63.
- 13 R.S. Cahn, C.K. Ingold et V. Prelog, *Experientia*, 12 (1956) 81.
- 14 R.S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 385.
- 15 V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 36 (1953) 308.
- 16 Y. Okaya et T. Ashida *Acta Cryst.*, 20 (1966) 461.
- 17 R. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 31.
- 18 R. Corriu et G. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, 2 (1970) 165.
- 19 R. Corriu, G. Lanneau and M. Leard, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.*, (1971) 1365.
- 20 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 21 C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 23 (1967) 4009.
- 22 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim.*, 4 (1972) 1490.
- 23 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 24 G. Chauviere, R. Corriu, A. Kpton et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, en préparation.
- 25 R. Corriu, G. Lanneau et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.
- 26 R. Corriu et G. Lanneau, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 267 (1968) 782.
- 27 A. Moscowitz, *Tetrahedron*, 13 (1961) 48.
- 28 L.H. Sommer et J. McLick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2001.
- 29 R. Corriu et G. Lanneau, travaux non publiés.
- 30 L.F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for organic synthesis*, Wiley, New York, 1967, p. 451 - 571.
- 32 P. Jolibois, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 155 (1912) 213.
- 32 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.