

ACTIVATION CATALYTIQUE DES REACTIFS DE GRIGNARD PAR DES COMPLEXES DU NICKEL. NOUVELLE METHODE D'OBTENTION D'ORGANOSILANES CHIRAUX

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

Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 - Montpellier-Cédex (France)

(Reçu le 14 janvier 1975)

Summary

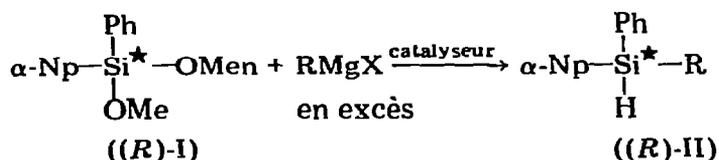
A highly stereoselective route to Ph- α -NpRSiH is described involving the reaction between saturated Grignard reagents RMgX, activated by (PPh₃)₂NiCl₂, and a bifunctional silane Ph- α -Np(-)MenOSiOMe.

Résumé

L'action d'organomagnésiens saturés RMgX activés catalytiquement par (PPh₃)₂NiCl₂ sur l'organosilane bifonctionnel asymétrique Ph- α -Np(-)MenOSiOMe conduit directement aux silanes chiraux Ph- α -NpRSiH.

Dans un précédent travail [1] sur l'activation catalytique des organomagnésiens saturés par des complexes de métaux de transition [2], nous avons mis en évidence la réduction stéréosélective de silanes du type R₁R₂R₃SiX (X = OR, F, Cl). Des résultats analogues ont été obtenus avec des organogermanes [3].

Nous présentons dans cette note les résultats obtenus dans l'action des organomagnésiens saturés, activés catalytiquement par (PPh₃)₂NiCl₂, sur le silane bifonctionnel asymétrique Ph- α -Np(-)MenOSiOMe ((R)-I) [α]_D -74.3. Cette réaction conduit aux silanes Ph- α -NpRSiH ((R)-II) en une seule étape.



* A qui doit être envoyée toute correspondance.

** Adresse actuelle: I.C.S.N. CNRS, 91190 - Gif-Sur-Yvette (France).

TABLEAU 1

REACTIONS SUR LE COMPOSE (R)-I AVEC (PPh₃)₂NiCl₂ COMME CATALYSEUR

No. ^a	RMgBr	Ph- α -NpRSi [*] H (R)-II	
		[α] _D ^b	[α] _D max ^c
1	EtMgBr	+23.5	+24.6
2	n-PrMgBr	+11.2	+11.2
3	n-BuMgBr	+16.2	+16.2
4	i-PrMgBr	+12.2	+14.2
5	i-BuMgBr	+18.7	+18.7

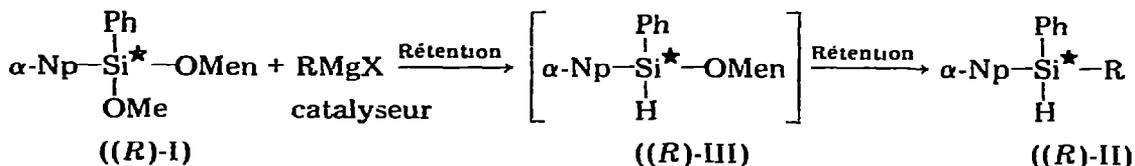
^a Les réactions sont effectuées à température ambiante dans Et₂O pour 1, 2, 3 (ou à reflux pour 4 et 5) avec 10 équivalents de RMgX/silane et 0.05 équivalent de (PPh₃)₂NiCl₂/silane sous atmosphère d'argon.

^b Mesure dans le pentane (*c* \approx 10 mg/ml) à 25°C. ^c Rotation maximum connue pour ces silanes [4b].

Ces différents organosilanes ont déjà été étudiés au laboratoire, leurs configurations absolues sont connues [4 et réf. citées].

Le Tableau 1 relate les résultats obtenus dans les réactions effectuées sur le composé (R)-I avec (PPh₃)₂NiCl₂ comme catalyseur.

Les silanes obtenus sont de configuration (R) on peut donc penser que cette réaction s'effectue selon le processus suivant:



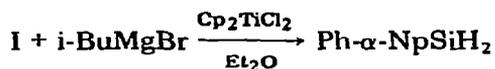
Le système organomagnésien/Ni^{II} réduit d'abord le groupement le moins volumineux (OMe) de I, avec rétention de configuration, pour donner III. Le groupement menthoxy de III est alors rapidement substitué, avec rétention de configuration, par l'excès de réactif de Grignard [5].

Nous avons vérifié que le système EtMgBr/Ni^{II} réagissait très rapidement par substitution de la liaison Si-OMenthyl avec RN de configuration sur le composé (S)-III, [α]_D -67.5 obtenu par ailleurs [4]. Notons que le même système réagit sur le diastéréoisomère (S)-I [α]_D -58.4 pour conduire au silane (S)-II [α]_D -24.1.

Comme dans le cas de la réduction des organosilanes monofonctionnels, l'ordre de réactivité des magnésiens est le suivant: EtMgBr > n-PrMgBr \sim n-BuMgBr > i-PrMgBr > i-BuMgBr.

Nous avons vu que l'activation des réactifs de Grignard saturés par Cp₂TiCl₂ permet d'inverser cet ordre de réactivité [1b]. L'action du bromure d'éthylmagnésium activé par Cp₂TiCl₂ (0.05 éq./silane) sur l'isomère (S) de I conduit au silane (S)-II avec une stéréosélectivité de 97%. La réaction est totale en moins de 3 heures à reflux de l'éther éthylique.

Par contre, l'activation du bromure d'isobutylmagnésium conduit dans les mêmes conditions expérimentales à la réduction totale de deux groupements alcoyles.



L'ensemble de ces résultats donne une nouvelle méthode d'accès rapide à des organosilanes optiquement actifs du type $R_1R_2R_3Si^*H$. La synthèse de ces silanes, s'effectue en trois étapes à partir du phénylméthoxysilane.



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. Cornu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 31.
 (b) R.J.P. Cornu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 187.
 (c) E. Colomer, R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 197.
- 2 (a) H. Felkin et G. Swierczewski, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 266 (1968) 1611; *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
 (b) C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *Chem. Commun.*, (1968) 1604.
- 3 F.H. Carre et R.J.P. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 49.
- 4 (a) R.J.P. Cornu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 63.
 (b) R.J.P. Cornu, G.F. Lanneau et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 79.
- 5 B. Meunier, Thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier, 1971.