

SYNTHÈSE ET STÉRÉOCHIMIE D'UN ORGANOSILANE ASYMÉTRIQUE BIFONCTIONNEL. PRÉPARATION DE NOUVEAUX COMPOSÉS ORGANOSILICIÉS OPTIQUEMENT ACTIFS

R. J. P. CORRIU*, G. F. LANNEAU** ET G. L. ROYO

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire Associé au C.N.R.S. N° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc. 34-Montpellier (France)

(Reçu le 7 juillet 1971)

SUMMARY

A new optically active bifunctionally substituted organosilicon compound, (\pm) 1-NpPh(MeO)Si-OMen has been synthesized and resolved. Nucleophilic substitutions by Grignard reagents and by organolithium compounds permitted the preparation of several new optically active functional organosilanes.

Stereochemistry of nucleophilic attack was studied. Saturated organometallic compounds (M = Li, Mg) substituted the less bulky alkoxy group with retention of configuration. Unsaturated Grignard reagents (allylic type) proceeded with inversion of the configuration around the silicon atom by substituting the more voluminous alkoxy group.

RÉSUMÉ

Un nouvel organosilane asymétrique bifonctionnel (\pm) 1-NpPh(MeO)Si-OMen a été synthétisé et dédoublé. L'action stéréospécifique des réactifs de Grignard et des organolithiens a permis la préparation de nombreux organosilanes fonctionnels optiquement actifs.

La stéréochimie de l'attaque nucléophile a été étudiée. Les composés organométalliques saturés (M = Li, Mg) substituent le groupement alcoyle le moins encombré avec rétention de configuration. Les réactifs de Grignard insaturés (de type allylique) procèdent avec inversion de la configuration autour de l'atome de silicium en substituant le groupement alcoyle le plus volumineux.

Sommer et ses collaborateurs ont généralisé l'étude de la stéréochimie des réactions de substitution sur un atome de silicium après avoir effectué le dédoublement du (\pm) 1-naphtylphénylméthyl (-) menthoxysilane¹⁻⁵. Cependant la méthode de dédoublement direct utilisée dans ce cas est difficilement généralisable aux autres composés de la série 1-NpPhRSiOMen (R = éthyle, isopropyle, allyle⁶). Avec R = méthyle,

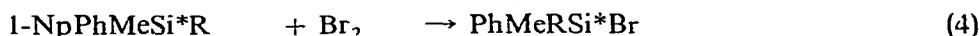
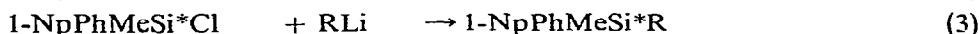
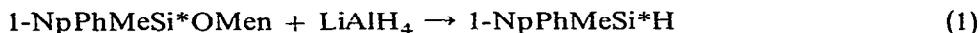
* Pour une communication préliminaire, voir réf. 3.

** Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences de G. Lanneau.

Sommer indique un rendement de dédoublement de 46 % pour le premier diastéréoisomère.

Dès que l'on passe à l'homologue supérieur (R = éthyle), le dédoublement direct est inférieur à 2 %⁷. Dans le cas où R = isopropyle, il est impossible d'échanger le groupement méthoxyle par le (l) menthol⁷.

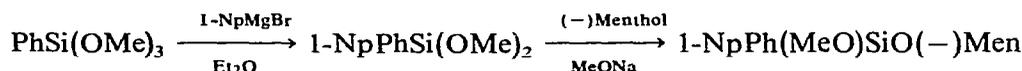
Sommer et ses collaborateurs ont également mis au point une voie d'accès indirecte aux silanes fonctionnels asymétriques selon le schéma suivant⁴:



Cette méthode qui implique le clivage de la liaison Si-1-Np par le brome a été utilisée dans le cas où R = benzhydryle, néopentyle, éthyle. Cette méthode apparaît d'un emploi difficile puisque 5 étapes sont en effet nécessaires pour aboutir aux silanes. En outre, elle ne permet pas de préparer les composés 1-NpPhRSiO(-)Men (R = Et, n-Pr, i-Bu, i-Pr) que nous désirions obtenir pour les études de racémisation des chlorosilanes⁸. Nous nous sommes donc proposé de trouver une méthode plus générale pour accéder à ces composés. Pour cela, nous avons synthétisé un organosilane bifonctionnel asymétrique, le (\pm) 1-NpPh(MeO)SiO(-)Men. Un tel composé doit raisonnablement permettre un accès facile aux modèles attendus. Il est connu, en effet, que l'action des organomagnésiens⁹ sur un dialcoxysilane permet de ne substituer qu'une seule fonction. La substitution de la seconde fonction nécessite des conditions opératoires beaucoup plus rigoureuses. Par ailleurs, il a été montré sur des alcoxysilanes monofonctionnels linéaires¹⁻⁵ ou cycliques¹⁰ que l'action des organométalliques est très stéréospécifique. Les résultats déjà obtenus dans notre laboratoire nous ont amené à utiliser la méthode de dédoublement mise au point par Sommer. Nous avons donc considéré le modèle bifonctionnel (\pm) 1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxysilane⁷.

RÉACTIONS DE COUPLAGE AVEC LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES

Le silane bifonctionnel a été préparé de la manière suivante:



L'action du bromure d'1-naphtylmagnésium sur le phényltriméthoxysilane conduit à l'1-naphtylphényldiméthoxysilane. L'échange de l'un des groupements méthoxyle par le (l) menthol en présence de MeONa aboutit au mélange des 2 diastéréoisomères (I) (\pm) 1-NpPh(MeO)SiO(-)Men. A 0° dans le pentane, on sépare par cristallisation fractionnée le diastéréoisomère (Ia) F. 102°, $[\alpha]_D - 58.4^\circ$, Rdt. 35%. Après concentration de la partie non cristallisée, la liqueur-mère cristallise à -30°. De nombreuses recristallisations permettent d'obtenir l'autre diastéréoisomère (Ib), F. 79°, $[\alpha]_D - 73.4^\circ$, Rdt. 18%.

Il est à noter que le rendement du dédoublement, 35% de l'une des formes et 18% de l'autre, est très intéressant si on le compare avec le rendement obtenu avec le

dérivé éthylé, 2%. L'action de LiAlH_4 ou de 3 $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ avec le composé (I) n'est pas sélective⁷. On obtient directement la réduction des deux groupements partants. La réduction consécutive du 2ème groupement est plus rapide que celle du premier, puisque l'on obtient un mélange de produit de départ et d'1-naphtylphénylsilane comme produits de réaction. Il faut noter que NaBH_4 ne réagit pas avec (I) même à reflux du glycoldiméthyléther pendant 48 h.

Nous avons ensuite considéré l'action de différents organométalliques saturés sur le silane bifonctionnel. La possibilité d'effectuer la substitution sur les deux diastéréoisomères a permis une étude stéréochimique du comportement des réactifs de Grignard et des organolithiens¹¹. Les résultats obtenus se trouvent représentés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Réactif ^a	Solvant	Produit 1-NpPhXSIOmen	N°	$[\alpha]_D$ (°)
$\text{EtMgBr}^{a,b}$	THF	Et	(IIa)	-74.5
$n\text{-PrMgBr}^{a,b}$	THF	n-Pr	(IIIa)	-62.2
$i\text{-PrMgBr}$	THF	i-Pr	(IVa)	-57.8
MeLi	Et_2O	Me	(Va)	-53.1
EtLi	Et_2O	Et	(IIa)	-74.9
$n\text{-PrLi}$	Et_2O	n-Pr	(IIIa)	-61.9
$n\text{-BuLi}$	Et_2O	n-Bu	(VIa)	-55.6
$i\text{-BuLi}$	Et_2O	i-Bu	(VIIa)	-57.7

^a Substitution sur le diastéréoisomère (Ia) (F. 101°). ^b Réaction effectuée avec le diastéréoisomère (Ib) (F. 79°) conduisant aux silanes (IIb) $[\alpha]_D -38.9^\circ$; (IIIb) $[\alpha]_D -48.2^\circ$.

Dans le cas des réactifs de Grignard, la réaction est très sélective. Nous observons uniquement la substitution du groupement méthoxyle conduisant au menthoxy-silane correspondant. Les réactions demandent des conditions opératoires d'autant plus rigoureuses que le groupement substituant est plus volumineux. Il est à signaler, que dans certaines conditions expérimentales¹², en particulier lorsque les mélanges réactionnels sont portés à la température de décomposition du magnésien, on observe la formation de liaison Si-H provenant de la réduction de (Ia).

Les organolithiens étant plus réactifs que les organomagnésiens saturés correspondants¹³, nous avons utilisé des conditions opératoires beaucoup plus douces. La substitution s'effectue sur les deux fonctions. Toutefois, le groupement méthoxyle est substitué préférentiellement. L'1-NpPhMeSiO(-)Men (Va) résultant de l'action de MeLi , est identique au premier diastéréoisomère obtenu par Sommer quand le mélange est dédoublé. Dans le cas de EtLi et de $n\text{-PrLi}$, nous obtenons les mêmes menthoxy-silanes (IIa) et (IIIa) que par action des réactifs de Grignard saturés correspondants. Par action de $n\text{-BuLi}$ et $i\text{-BuLi}$, nous avons synthétisé deux nouveaux modèles asymétriques [(VIa), (VIIa)].

Le Tableau 2 représente les résultats obtenus par action des composés organométalliques du type allylique avec le silane bifonctionnel (Ia).

Il est important de signaler que le bromure d'allylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium substituent uniquement le groupement méthoxyle pour donner

TABLEAU 2

Réactif	Solvant	Produit 1-NpPhXSiOMe X=	N°	$[\alpha]_D$ (°)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$	Et_2O	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	(VIIIa)	-4.3
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgCl}$	Et_2O	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	(IXa)	-0.1

les méthoxysilanes optiquement actifs. On peut donc penser que ces organomagnésiens réagissent selon un processus essentiellement différent de celui des organométalliques saturés.

CORRÉLATIONS DE CONFIGURATIONS

Puisque les différents organométalliques ne réagissent pas selon le même processus, nous nous sommes proposés de déterminer la stéréochimie des réactions. Pour

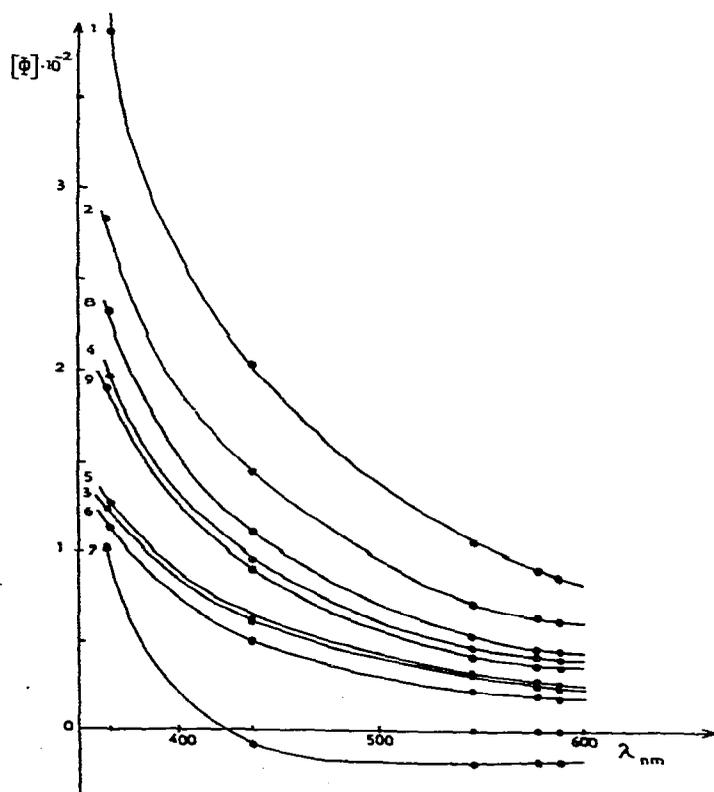


Fig. 1. Courbes de dispersion rotatoire de 1-NpPhSi*HR. 1, XIa ($\text{R}=\text{CH}_3$)¹; 2, XIIa ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3, XIIIa ($\text{R}=(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 4, XIVa ($\text{R}=(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 5, XVa ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6, XVIa ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 7, XVIIa ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 8, XVIIIa ($\text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2$)¹⁵; 9, XIXa ($\text{R}=\text{CH}=\text{CHCH}_3$)⁶.

celà, il est nécessaire de connaître les configurations relatives des produits obtenus.

Nous avons donc effectué la réduction des alcoxy-silanes avec LiAlH_4 dans l'éther.

Tous les silanes (Si-H) obtenus à partir de (Ia) ont une courbe de dispersion rotatoire positive (DRO) dans le domaine 589–365 nm, comme le montre la Fig. 1. Dans le cas où l'on a fait réagir les magnésiens sur le dérivé bifonctionnel (Ib), nous obtenons après réduction les silanes énantiomères possédant une courbe DRO négative.

Il est à signaler que la réduction de l'1-NpPh-i-PrSiOMen (IVa) conduit au composé 1-NpPhSiH₂ avec coupure de la liaison Si-i-Pr.

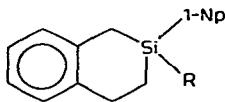
La stéréochimie des réactions a été déterminée de la façon suivante.

Tous les silanes (Si-H), obtenus à partir de (Ia), ont des courbes de dispersion rotatoire positives. On peut donc raisonnablement considérer qu'ils ont la même configuration.

Quelques exemples montrent, en effet, que pour une série de composés de même configuration, la nature du groupement alkyle ne provoque pas de changements essentiels dans les courbes de dispersion rotatoire.

En série carbonée, Sjöberg a commenté ce point¹⁴ en étudiant les courbes de dispersion rotatoire de nombreux acides aryl-carboxyliques substitués (ex. Ph-CHR-COOH).

En série organosiliciée Corriu et Massé¹⁶ ont étudié des silanes asymétriques de même configuration.



(R = Me, Et, n-Pr, i-Bu, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, Ph)

Quand R est un groupement alkyle ou phényle, les silanes ont été reliés avec les α -silylcétones correspondantes.

Le vinyl et l'allylsilanes ont été reliés avec les composés saturés par hydrogénation catalytique. Tous ces silanes qui ne diffèrent que par un substituant carboné présentent des courbes DRO analogues dans le domaine 589–365 nm.

L'hypothèse raisonnable que les silanes reportés dans la Fig. 1 ont la même configuration, a été confirmée par des méthodes physiques et chimiques pour trois composés¹⁵ 1-NpPhRSiH (R = Me, Et, Vi). Le vinylsilane (XVIIIa) et l'éthylsilane (XIIa) ont été reliés par hydrogénation catalytique du groupement vinyle. De même, le diagramme de fusion de mélanges binaires montre que le méthylsilane (XIa) et l'éthylsilane (XIIa) ont la même configuration. Ces 3 organosilanes asymétriques présentent des courbes DRO analogues jusqu'à 320 nm.

Sommer *et al.* ont signalé que pour les composés du type 1-NpPhMeSiX, certains changements pouvaient se produire dans les courbes de dispersion rotatoire et les courbes de dichroïsme circulaire en fonction de X¹⁷. Cependant, ces changements sont importants quand les groupements fonctionnels X sont encombrants et/ou différents dans leur nature électronique tel que -SH ou -SCH₃, relativement à l'atome d'hydrogène.

Dans le cas présent, tous les silanes reportés dans la Fig. 1. diffèrent seulement

par leur substituant alkyle ou aryle; les autres groupements ne sont pas changés, en particulier l'atome d'hydrogène fonctionnel.

Donc, nous pouvons raisonnablement conclure que les silanes [(XIa)–(XIXa)], qui présentent des courbes DR O analogues dans le domaine 589–365 nm, ont la même configuration.

Il est raisonnable de considérer que toutes les réductions des groupements $\equiv\text{Si}-\text{OMen}$ se font avec la même stéréochimie⁵.

Et l'on peut donc considérer que tous les alcoxysilanes [(IIa)–(VIa), (VIIIa), (IXa)] ont la même configuration.

Nous pouvons donc conclure:

(1). Que les composés organométalliques saturés EtMgBr, n-PrMgBr, MeLi, EtLi, n-PrLi, n-BuLi substituent le groupement méthoxyle avec la même stéréochimie.

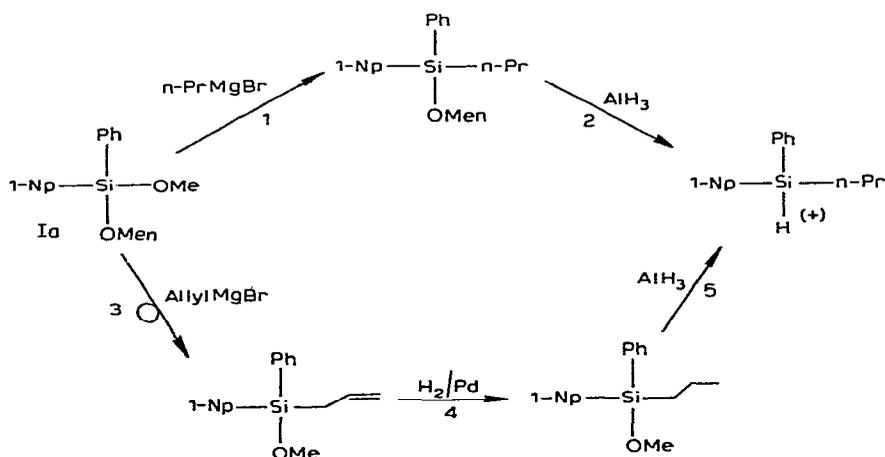
(2). Que le bromure d'allylmagnésium et que le chlorure de benzylmagnésium réagissent avec une stéréochimie opposée puisque la substitution de l'autre groupement alcoyle donne un silane de même configuration.

Les études stéréochimiques reportées dans la littérature montrent que les réactifs de Grignard saturés et les organolithiens réagissent sur les alcoxysilanes avec rétention de configuration^{10,15,18–20}.

Par extension, nous pouvons raisonnablement conclure que les organomagnésiens saturés et les organolithiens, dans le THF, réagissent avec rétention. Par contre, les magnésiens d'allyle et de benzyle dans l'éther éthylique procèdent avec inversion au niveau de l'atome de silicium.

Une bonne preuve de ces conclusions est donnée par le schéma 1.

SCHÉMA 1

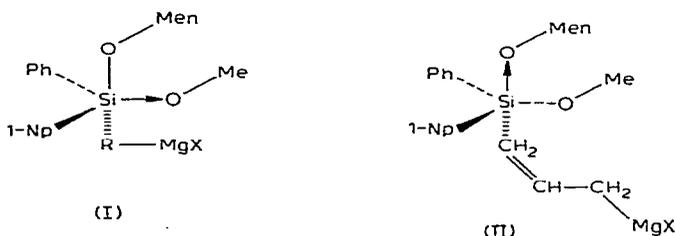


Les étapes 2 et 5 qui sont des réductions d'alcoxysilanes sont connues pour procéder avec rétention. D'autre part, l'hydrogénation catalytique 4 de la double liaison ne modifie pas la configuration autour de l'atome de silicium. Il en résulte que les étapes 1 et 3 procèdent nécessairement avec une stéréochimie opposée. Il est à noter que ces résultats sont en accord avec les travaux mentionnés dans la littérature^{10,18}.

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Les résultats décrits ci-dessus nous permettent de mettre en évidence deux points essentiels. Les organométalliques saturés substituent toujours le groupement alcoyle le moins encombrant avec rétention. Les magnésiens d'allyle et de benzyle procèdent dans l'éther éthylique avec inversion, en substituant uniquement le groupement le plus volumineux.

Pour expliquer ce comportement, nous pouvons considérer l'encombrement relatif des états intermédiaires. (Nous ne faisons pour le moment aucune hypothèse quant à leur nature d'intermédiaire ou d'état de transition)²¹.



La rétention [état (I)] est favorisée par un encombrement minimum du groupement substitué. Ceci est analogue aux réductions d'alcoxisilanes par action de LiAlH_4 qui procèdent avec rétention¹⁻⁵. Ces réductions sont d'autant plus difficiles que le groupement fonctionnel est plus volumineux :



Par contre dans le cas de l'inversion de configuration, le groupement partant est le plus volumineux.

On peut appliquer à la structure (II) une extension de la théorie des couches de valence de Gillespie et considérer que pour les ligands équivalents les liaisons axiales sont plus grandes que les liaisons équatoriales correspondantes²². Il semble alors raisonnable de conclure que l'état intermédiaire de plus basse énergie sera celui dans lequel le groupement le plus volumineux se placera en position axiale. Cela explique la substitution privilégiée du groupement O-Menthyle dans la réaction procédant avec inversion.

Nous nous proposons d'étudier d'autres modèles en vue d'étendre ces résultats, et en particulier de considérer les effets de solvant. En effet, nous avons récemment montré²³ que les solvants pouvaient modifier la stéréochimie des réactions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse et résolution du (\pm)-1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxysilane

(a). *Préparation du phényltriméthoxysilane.* Le phényltrichlorosilane (106 g) dilué dans 300 ml d'éther anhydre, est ajouté goutte à goutte à une solution de méthanol (48 g) et de cyclohexylamine (149 g) dans 800 ml d'oxyde d'éthyle (Et_2O) anhydre.

Après addition, le mélange réactionnel est agité quelque temps, puis filtré. Le filtrat est lavé avec de l'eau acidulée, puis séché sur du sulfate de sodium anhydre. Le solvant est chassé et la distillation donne un rendement de 78 % en phényltriméthoxysilane.

(b). *Préparation de l'1-naphtylphényldiméthoxysilane.* Le réactif de Grignard est préparé à partir de 108 g (0.52 mole) d'1-bromonaphtalène et de 12.7 g de tournures de magnésium dans 0.5 l d'éther anhydre. La solution brune est agitée à reflux pendant 1 h. Puis, 85 g (0.43 mole) de phényltriméthoxysilane dilués avec 200 ml d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte. Après agitation à reflux pendant 6 h, le produit de la réaction est hydrolysé avec une solution diluée d'acide chlorhydrique. La phase organique est extraite, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est chassé, et la distillation donne un rendement de 82 % en 1-naphtylphényldiméthoxysilane (0.35 mole): Éb. 152–155°/0.1 mm; F. 66°. (Trouvé: C, 73.42; H, 6.33; Si, 9.52. $C_{18}H_{18}O_2Si$ calcd.: C, 73.41; H, 6.17; Si, 9.55 %.)

Les bandes IR caractéristiques sont les suivantes en cm^{-1} : $\nu(Si-C_6H_5)$ 1430, $\nu(Si-C_{10}H_7)$ 1500; $\nu(Si-OCH_3)$ 2840–1070.

(c). *Préparation du mélange de diastéréoisomères, 1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxy-silane.* Une solution de MeONa, préparée à partir de 200 mg de sodium dans 5 ml de méthanol anhydre, est ajoutée à 147 g d'1-naphtylphényldiméthoxysilane (0.5 mole) et 79 g de (l)menthol, préalablement dissous dans 200 ml de toluène anhydre. Le mélange réactionnel est chauffé et la température maintenue à 115–120° pendant 3 h, tout en éliminant l'azéotrope toluène/méthanol. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution aqueuse (300 ml) contenant 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après séparation, la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont chassés et la distillation conduit à 155 g d'1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxy-silane, soit un rendement de 74 %: Éb. 198–204°/0.2 mm. (Trouvé: C, 77.54; H, 8.14; Si, 6.85. $C_{27}H_{34}O_2Si$ calc.: C, 77.43; H, 8.20; Si, 6.72 %.)

(d). *Séparation des deux diastéréoisomères (\pm)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxy-silane.* Le mélange sirupeux (80 g) est dilué avec 200 ml de pentane anhydre et porté à 0° pendant 12 h. Par cristallisation, on isole 45 g de cristaux. Après recristallisation dans l'hexane, on obtient 28 g de (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxy-silane, soit un rendement de 35 %: F. 102°; $[\alpha]_D^{20} -58.4^\circ$ (c, 9.9 pentane).

La liqueur-mère est concentrée, rediluée avec approximativement son volume de pentane, puis refroidie à -30°. Les cristaux obtenus sont recristallisés plusieurs fois dans le pentane, donnant un rendement de 18 % en autre diastéréoisomère (-)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxy-silane: F. 79°; $[\alpha]_D^{20} -73.4^\circ$ (c, 9.8 pentane).

Les spectres IR des deux diastéréoisomères présentent les bandes caractéristiques du système 1-NpPhSi*: 3070, 3060, 3050, 1590, 1500, 1430, 1215, 1140, 980, 700 et deux bandes à 2840 et 1070 cm^{-1} correspondant à Si-OCH₃, plus de nouvelles bandes à 2950, 2900, 1450, 1370, 1175, 1070, 1050, 1000, 950 et 875 cm^{-1} , apparemment reliables au groupement $\equiv Si-OMenthylo$.

1. Réactions du (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxy-silane avec les réactifs de Grignard

(a). *Réactions avec le bromure d'éthylmagnésium.* Le bromure d'éthylmagnésium est préparé à partir de 6.6 g de bromure d'éthyle et de 2.7 g de magnésium en tournures, dans 80 ml d'éther anhydre. Après dosage du réactif de Grignard, selon la méthode de Jolibois²⁴, 0.05 mole de bromure d'éthylmagnésium est ajoutée à 0.02 mole de (+)1-

naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane dilué dans 100 ml de tétrahydrofurane (THF). L'éther est chassé et le mélange réactionnel chauffé à reflux pendant 48 h. Après hydrolyse avec une solution 10 % d'acide chlorhydrique, extraction à l'éther, la phase organique est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Les solvants sont chassés, et la distillation donne 6.4 g (0.0156 mole) de (-)1-naphtylphényléthyl(-)menthoxyasilane: Éb. 190–200°/1 mm.

La rotation spécifique du produit est $[\alpha]_D^{20} -69.7^\circ$ (c, 10.1 pentane); après recristallisation dans le pentane à 0°, on obtient 6.1 g du composé: F. 71–72°; $[\alpha]_D^{20} -74.5^\circ$. (Trouvé: C, 80.89; H, 8.69; Si, 6.55. $C_{28}H_{36}OSi$ calc.: C, 80.68; H, 8.73; Si, 6.75%.)

Dans les mêmes conditions expérimentales, à partir du (-)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane, on obtient l'autre diastéréoisomère (+)1-naphtylphényléthyl(-)menthoxyasilane: F. 71–73°; $[\alpha]_D^{20} -38.9^\circ$ (c, 9.7 pentane).

Le spectre IR indique la présence du système 1-NpPh(MenO)Si, et la bande d'absorption caractéristique de Si–Et à 1360 cm^{-1} . La bande à 2840 cm^{-1} correspondant à $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3$ a disparu. Egalement, on n'observe pas de signal en RMN à τ 6.6 caractéristique du groupe $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3$.

(b). *Réactions avec le bromure de n-propylmagnésium.* Le réactif de Grignard est préparé à partir de 24.6 g de bromure de n-propyle et 4.9 g de magnésium en tournures, dans 120 ml d'éther anhydre. Puis, 0.08 mole de bromure de n-propylmagnésium est ajoutée à 0.04 mole de (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane, dilué dans 80 ml de THF. L'éther est chassé, et le mélange réactionnel chauffé pendant 40 h à 95°. Après hydrolyse avec une solution acide, la phase organique est extraite, lavée 3 fois à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé, et le mélange visqueux est distillé, donnant 11.4 g de (-) 1-naphtylphényl(n-propyl)(-)menthoxyasilane: Éb. 187–203°/0.6 mm; $[\alpha]_D^{18} -57.9^\circ$.

Le silane est cristallisé dans le pentane: F. 66–67°, $[\alpha]_D^{20} -62.2^\circ$ (c, 10.3 pentane).

Dans les mêmes conditions expérimentales, à partir du (-)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane, on obtient l'autre diastéréoisomère (+)1-naphtylphényl(n-propyl)(-)menthoxyasilane: F. 78–80°; $[\alpha]_D^{22} -48.2^\circ$ (c, 10.1 pentane).

Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure proposée du composé, et l'absence de Si–OCH₃ est indiquée par la transparence à 2840 cm^{-1} en absorption infra-rouge.

(c). *Réaction avec le bromure d'isopropylmagnésium.* Selon la méthode décrite précédemment, l'action du bromure d'isopropylmagnésium (0.04 mole) avec le (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane (0.01 mole) donne un rendement de 65 % en (-)1-naphtylphénylisopropyl(-)menthoxyasilane: Éb. 165–174°/0.08 mm; F. 81°; $[\alpha]_D^{25} -57.8^\circ$ (c, 9.4 pentane). (Trouvé: Si, 6.56. $C_{29}H_{38}OSi$ calc.: Si, 6.53%.)

Le spectre IR présente les absorptions correspondant au système 1-NpPh(MenO)Si*, plus de nouvelles bandes à $1360, 1380\text{ cm}^{-1}$, reliées au groupement Si–i-Pr. Aucune bande n'apparaît à 2840 cm^{-1} (Si–OCH₃).

(d). *Réaction avec le bromure d'allylmagnésium.* Le bromure d'allylmagnésium est préparé en ajoutant lentement une solution de bromure d'allyle (24.2 g) dans 50 ml d'éther anhydre à 4.9 g de magnésium en tournures dans 30 ml d'éther anhydre. Le réactif de Grignard est ajouté en deux fois (0.09 mole en tout) à 0.03 mole de (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane. Le mélange réactionnel est agité et chauffé.

fé à reflux du solvant pendant 5 jours. Les produits sont ensuite hydrolysés avec une solution acide aqueuse, extraits et séchés sur sulfate de sodium anhydre. On isole, après avoir chassé le solvant, 5.4 g (0.018 mole) de (–)1-naphtylphénylallylméthoxysilane: Éb. 166–167°/0.15 mm $[\alpha]_D^{20} - 4.3^\circ$ (c, 8.7 pentane). (Trouvé: C, 78.85; H, 6.62. C₂₀H₂₀Si calc.: C, 78.94; H, 6.57%)

Le spectre infra-rouge est en accord avec la structure proposée: 1-NpPh(MeO)-Si* 1500, 1430, 1070 cm⁻¹, Si-allyl 890 cm⁻¹.

Le spectre RMN présente un multiplet à τ 4.2 (1 H), un multiplet à τ 5.1 (2H), un singulet à τ 6.5 (3 H), un doublet à τ 7.7 (2 H) (protons allyliques J 7 Hz), et un multiplet complexe du aux protons aromatiques.

(e). *Réaction avec le chlorure de benzylmagnésium.* De la même manière que précédemment, la réaction du (+)1-naphtylphénylméthoxy(–)menthoxyasilane (0.02 mole) avec le chlorure de benzylmagnésium (0.06 mole) dans l'éther anhydre, donne un rendement de 56% en (–)1-naphtylphénylbenzylméthoxysilane (0.011 mole): Éb. 204–208°/0.25 mm $[\alpha]_D^{20} - 0.1^\circ$; $[\alpha]_{365}^{20} + 31.6^\circ$ (c, 10.3 pentane). (Trouvé: C, 81.15; H, 6.25; Si, 7.67. C₂₄H₂₂OSi calc.: C, 81.29; H, 6.26; Si, 7.92%)

Le spectre IR présente les bandes caractéristiques du système 1-NpPh(MeO)Si*, plus 2 bandes à 1490–1590 cm⁻¹ (Si-CH₂-Ph). Sur le spectre RMN, on observe deux singulets à τ 6.6 (3 H) correspondant au groupe méthoxyle et τ 7.25 (2 H).

2. Réactions du (+)1-naphtylphénylméthoxy(–)menthoxyasilane avec les organolithiens

(a). *Réaction avec le méthyllithium.* A une solution de 6.3 g de (+)1-naphtylphénylméthoxy(–)menthoxyasilane (0.015 mole) dans 50 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 0.02 mole de méthyllithium dans 20 ml d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h en refroidissant à –10°. Les produits sont alors hydrolysés avec une solution 10% HCl. La phase organique est lavée à l'eau et séché sur sulfate de sodium sec. Puis les solvants sont chassés. Après une chromatographie sur couche mince de silicagel P.F.254, éluant benzène/pentane, le mélange visqueux obtenu est mis à cristalliser dans le pentane, pour donner le (–)1-naphtylphénylméthyl(–)menthoxyasilane: F. 81–82°; $[\alpha]_D^{20} - 53.1^\circ$. Les spectres IR et RMN présentent les bandes caractéristiques de ce composé, précédemment décrit par Sommer¹⁻³.

Selon la méthode décrite précédemment, la réaction de 12 g de (+)1-naphtylphénylméthoxy(–)menthoxyasilane avec 0.03 mole d'éthyllithium dans l'oxyde d'éthyle (Et₂O) donne, après une chromatographie préparative sur couche mince de silicagel, avec comme éluant le mélange 20/80 benzène/pentane, et une cristallisation dans le pentane, le (–)1-naphtylphényléthyl(–)menthoxyasilane: F. 72°; $[\alpha]_D^{25} - 74.9^\circ$ (c, 10.9 pentane). Le produit possède des spectres IR et RMN identiques à ceux du composé authentique.

(c). *Réaction avec le n-propyllithium.* Selon la méthode décrite précédemment, la réaction de 4.2 g de (+)1-naphtylphénylméthoxy(–)menthoxyasilane (0.01 mole) avec 0.015 mole de n-propyllithium dans Et₂O (30 ml) donne, après traitement usuel, le (–)1-naphtylphényl(n-propyl)(–)menthoxyasilane: F. 65–67°; $[\alpha]_D^{20} - 61.9^\circ$ (c, 10.9 pentane).

Le produit présente des spectres IR et RMN identiques à ceux du composé authentique.

(d). *Réaction avec le n-butyllithium.* A une solution de 8.5 g (0.02 mole) de (+)1-naphtylphénylméthoxy(–)menthoxyasilane, dans 30 ml d'oxyde d'éthyle anhydre est

ajoutée une solution de 0.03 mole de n-butyllithium, dans 30 ml d'oxyde d'éthyle. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h à température ambiante. Après traitement usuel, on isole avec un rendement de 69 %, le (-) 1-naphtylphényl(n-butyl)(-)menthoxysilane: Éb. 175–185°/0.07 mm; $[\alpha]_D^{25} - 55.6^\circ$ (c, 9.2 pentane). (Trouvé: C, 81.41; H, 9.03; $C_{30}H_{40}OSi$ calc.: C, 81.02; H, 9.13 %.)

Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure proposée.

(e). *Réaction avec l'isobutyllithium.* Selon le procédé décrit ci-dessus, la réaction de 0.025 mole de (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxysilane avec 0.035 mole d'isobutyllithium dans 60 ml d'éther anhydre (Et_2O), donne par distillation fractionnée un rendement de 74 % en (-)1-naphtylphénylisobutyl(-)menthoxysilane: Éb. 184–187°/0.2 mm; $[\alpha]_D^{25} - 57.7^\circ$ (c, 8.7 pentane). (Trouvé: C, 81.11; H, 9.31; Si, 6.18. $C_{30}H_{40}OSi$ calc.: C, 81.02; H, 9.13; Si, 6.27 %.)

Les spectres IR et RMN correspondant à la structure proposée du composé.

3. Réductions des alcoxysilanes avec les hydrures métalliques

Préparation du (+)1-NpPhEtSiH. A une solution de 0.8 g de $LiAlH_4$ dans 30 ml d'oxyde d'éthyle anhydre est ajoutée une solution de 2.2 g de (-)1-naphtylphényléthyl(-)menthoxysilane, $[\alpha]_D - 74.5^\circ$, dans 20 ml de Et_2O . Le mélange réactionnel est chauffé à reflux du solvant pendant 40 h. Après décomposition de l'hydrure métallique en excès avec de l'acétone, on traite par une solution glaciale d'acide chlorhydrique dilué. Après extraction, et séchage sur sulfate de sodium, les solvants et le (l)menthol sont éliminés par distillation. La cristallisation du mélange sirupeux à 0° dans le pentane fournit 1.1 g de (+) 1-naphtylphényléthylsilane, soit un rendement de 82 %: F. 45–46°; $[\alpha]_D + 23.4^\circ$ (c, 9.1 pentane). Le produit présente un spectre IR superposable à celui du composé authentique²⁵.

Préparation du (+)1-NpPh-n-PrSiH. Selon le procédé décrit précédemment, la réaction de 3.5 g de (-) 1-naphtylphényl(n-propyl)(-)menthoxysilane ($[\alpha]_D - 62.2^\circ$) avec 0.8 g de $LiAlH_4$ préalablement dissous dans 40 ml d'éther anhydre donne le (+)1-naphtylphényl(n-propyl)silane, avec un rendement de 76 %. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silicagel, en prenant comme éluant le mélange 10/90 benzène/pentane: $[\alpha]_D + 8.7^\circ$ (c, 9.3 pentane). (Trouvé: C, 77.32; H, 7.20; Si, 9.18. $C_{20}H_{22}OSi$ calc.: C, 78.43; H, 7.19; Si, 9.15 %.)

Le silane est caractérisé par une bande d'absorption en IR à 2110 cm^{-1} (Si-H) et par un signal en RMN correspondant à un triplet de τ 4.8 (1 H).

Dans les mêmes conditions expérimentales, à partir du (+)1-naphtylphényl(n-propyl)(-)menthoxysilane ($[\alpha]_D - 48.2^\circ$), on obtient l'autre énantiomère (-)1-NpPh-n-PrSiH: $[\alpha]_D - 9.0^\circ$ (c, 8.4 pentane).

Préparation du (+)1-NpPh-n-BuSiH. A une solution de 0.7 g de $AlCl_3$ dans 30 ml d'oxyde d'éthyle anhydre, on ajoute 0.6 g de $LiAlH_4$. Le mélange est agité pendant 2 h. Puis, le (-)1-naphtylphényl(n-butyl)(-)menthoxysilane (3.5 g) est ajouté à l'hydrure métallique. La réaction est chauffée 24 h à reflux du solvant. Après décomposition de l'hydrure métallique en excès avec l'acétone, hydrolyse en milieu HCl, la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Par distillation fractionnée, on isole le (+)1-naphtylphényl(n-butyl)silane (Rdt. 75 %): Éb. 164–169°/0.2 mm; $[\alpha]_D + 13.7^\circ$ (c, 9.3 pentane). (Trouvé: C, 82.4; H, 7.68; Si, 9.35. $C_{20}H_{22}Si$ calc.: C, 82.7; H, 7.65; Si, 9.65 %.)

Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure proposée: $\equiv Si-H$; IR

2110 cm^{-1} , RMN triplet τ 4.8 (J 3.8 Hz).

Préparation du (+)-1-NpPh-i-BuSiH. Selon la méthode décrite précédemment, 3.5 g de (-)1-naphtylphénylisobutyl(-)menthoxyasilane ajoutés à une solution de LiAlH_4 (0.6 g) et AlCl_3 (0.7 g) donnent un rendement de 73 % en (+)1-naphtylphénylisobutylsilane: $[\alpha]_{\text{D}} + 9.2^\circ$ (c , 8.2 pentane). (Trouvé: C, 81.4; H, 7.81; Si, 9.38. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Si}$ calc.: C, 82.7; H, 7.65; Si, 9.65 %.)

Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure proposée: $\equiv\text{Si-H}$; IR 2110 cm^{-1} , RMN triplet τ 4.8 (J 3.5 Hz).

Préparation du (+)1-NpPh(C_3H_5)SiH. LiAlH_4 (0.8 g) et 3 g de (-)1-naphtylphénylallylméthoxyasilane, dans 50 ml d'oxyde d'éthyle anhydre, sont chauffés pendant 40 h à reflux. Après traitement usuel, le produit est chromatographié sur colonne de silicagel avec comme éluant un mélange 20/80 benzène/pentane. On isole ainsi, avec un rendement de 69 %, le (+)1-naphtylphénylallylsilane: $[\alpha]_{\text{D}} + 6.7^\circ$ (c , 8.3 pentane).

Le spectre IR présente une bande à 2120 cm^{-1} , caractéristique de la liaison (Si-H). Aucun signal n'apparaît à 1070 cm^{-1} (Si-OCH₃). Sur le spectre RMN, on observe des multiplets complexes (12 H), dûs aux hydrogènes aromatiques, un triplet (1 H) à τ 4.8, un multiplet (1 H) à τ 4.2, un multiplet (2 H) à τ 5.1 et un quadruplet (2 H) à τ 7.75. (Trouvé: C, 83.17; H, 6.59; Si, 10.19. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Si}$ calc.: C, 83.21; H, 6.57; Si, 10.22 %.)

Préparation du (-)1-NpPh(PhCH₂)SiH. Selon la méthode décrite ci-dessus, 0.7 g de AlCl_3 , 0.6 g de LiAlH_4 et 2.1 g de (-)1-naphtylphénylbenzylméthoxyasilane sont dissous dans 80 ml d'éther éthylique anhydre. Le mélange réactionnel est agité 12 h à température ambiante. Après traitement usuel, on isole 1.3 g de (-)1-naphtylphénylbenzylsilane: $[\alpha]_{\text{D}} - 5.6^\circ$ (c , 12.0 pentane); (Trouvé: C, 85.14; H, 6.20; Si, 8.64. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Si}$ calc.: C, 85.12; H, 6.22; Si, 8.66 %.)

Le spectre IR présente les bandes caractéristiques du système 1-NpPh(PhCH₂)-Si*, plus une bande importante à 2120 cm^{-1} ($\equiv\text{Si-H}$).

4. Réactions diverses

Réaction du (+)1-NpPhMeOSiO(-)Men avec LiAlH_4 . Les réactions ont été effectuées dans les conditions expérimentales usuelles, avec des quantités variables de (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane et d'hydrure mixte d'aluminium et de lithium, en utilisant l'oxyde d'éthyle anhydre comme solvant. Le mélange réactionnel est agité 2 h à température ambiante. Après décomposition de l'hydrure métallique en excès avec l'acétone, hydrolyse avec une solution diluée d'acide chlorhydrique et traitement habituel, on sèche la phase organique sur sulfate de sodium. Les solvants

Réactifs		Produits	
0.02 mole	Silane	(1) 0.012 mole	MenOH
0.02 mole	LiAlH_4	(2) 0.011 mole	1-NpPhSiH ₂
		(3) 0.008 mole	1-NpPhMeOSiOMen
0.02 mole	Silane	(1) 0.01 Mole	MenOH
0.01 mole	LiAlH_4	(2) 0.009 mole	1-NpPhSiH ₂
		(3) 0.011 mole	1-NpPhMeOSiOMen
0.01 mole	Silane	(1) 0.01 mole	MenOH
0.02 mole	LiAlH_4	(2) 0.009 mole	1-NpPhSiH ₂

sont éliminés et les produits séparés par distillation fractionnée. Ils sont ensuite identifiés par chromatographie en phase gazeuse et comparaison des spectres IR avec ceux des composés authentiques.

Réaction du (+)1-NpPhMeOSiO(-)Men avec 3 LiAlH₄/AlCl₃. A une solution de chlorure d'aluminium dans l'oxyde d'éthyle anhydre est ajouté l'hydrure mixte d'aluminium et lithium. Le mélange est agité pendant 2 h, puis on ajoute le (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane. Après traitement usuel, les produits sont isolés par distillation fractionnée.

Réactifs		Produits	
0.012 mole	LiAlH ₄	(1) 0.0125 mole	MenOH
0.04 mole	AlCl ₃	(2) 0.012 mole	1-NpPhSiH ₂
0.04 mole	Silane	(3) 0.021 mole	1-NpPhMeOSiOMen
0.03 mole	LiAlH ₄	(1) 0.019 mole	MenOH
0.01 mole	AlCl ₃	(2) 0.018 mole	1-NpPhSiH ₂
0.02 mole	Silane		

Réaction du (+)1-NpPhMeOSiO(-)Men avec NaBH₄. Une solution de 0.02 mole de (+)1-naphtylphénylméthoxy(-)menthoxyasilane et 0.02 mole de borohydrure de sodium dans 60 ml de diméthyléthylèneglycol est agitée à reflux du solvant pendant 48 h. Aucune réaction ne se produit. Après traitement habituel, on récupère par distillation 0.018 mole du réactif de départ. Le spectre IR ne présente pas de bande à 2130 cm⁻¹, caractéristique de la liaison ≡Si-H.

Réaction du (-)NpPh-i-PrSiO(-)Men avec LiAlH₄. Une solution de 0.4 g d'hydrure mixte d'aluminium lithium et 2.2 g de (-)1-naphtylphénylisopropyl(-)menthoxyasilane dans l'éther anhydre, est chauffée pendant 60 h à reflux du solvant. Après décomposition de l'hydrure métallique en excès avec l'acétone, traitement usuel et séchage sur sulfate de sodium, le solvant est éliminé. On isole par distillation l'1-naphtylphénylsilane avec un rendement de 93 %. Le composé est identifié par comparaison de ses spectres IR et RMN avec ceux du composé authentique.

Préparation directe du (-)1-NpPhEtSiO(-)Men. Le 1-naphtylphényléthylméthoxyasilane (0.5 mole) et 0.51 mole de (l)menthol sont dilués dans 300 ml de toluène anhydre. Puis, on ajoute 0.1 g de KOH en pastille. Le mélange réactionnel est chauffé à 115–120° pendant 10 h, l'azéotrope toluène/méthanol (Éb. 63.8°) étant éliminé tout au long de la réaction. Après hydrolyse en milieu acide, la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. On obtient par distillation le (±)1-NpPhEtSiO(-)Men. La séparation des diastéréoisomères se fait par cristallisation fractionnée dans le pentane à -10°. On isole ainsi 4 % de cristaux bruts. Plusieurs recristallisations dans le pentane conduisent à 2 % du (-)1-NpPhEtSiO(-)Men. F. 72°; [α]_D -72° (pentane).

Les spectres IR et RMN du produit sont en accord avec la structure proposée.

Préparation de l'1-NpPh-i-PrSiOMe. Une solution de 0.35 mole de bromure d'isopropylmagnésium dans l'éther éthylique est ajoutée à une solution de 0.3 mole d'1-naphtylphényldiméthoxyasilane dans le tétrahydrofurane (100 ml). Après avoir chassé l'éther, le mélange réactionnel est chauffé 10 h à reflux du THF. On traite ensuite selon la méthode usuelle, et la distillation donne un rendement de 78 % en 1-naphtylphényl-

isopropylméthoxysilane: Éb. 186–187°/1 mm. (Trouvé: C, 77.82; H, 7.19; Si, 8.85. $C_{20}H_{22}OSi$ calc.: C, 78.43; H, 7.19; Si, 9.15%.)

Le spectre IR présente les bandes caractéristiques du système 1-NpPhMeOSi*, plus deux bandes à 1360–1380 cm^{-1} correspondant au groupement isopropyle.

Réaction de l'1-NpPh-i-PrSiOMe avec le (l)menthol. Une solution de 42 g d'1-naphtylphénylisopropylméthoxysilane dans 50 ml de toluène est ajoutée à 22 g de (l)-menthol dilués dans 50 ml de toluène. Puis, une solution de 400 mg de sodium dans 5 ml de méthanol est ajoutée, et le mélange réactionnel est chauffé à 130° pendant 40 h. Par distillation, on élimine le toluène, et on récupère 19 g de menthol. Le mélange visqueux possède un spectre IR identique à celui du réactif de départ. Aucune réaction n'a eu lieu.

Hydrogénation catalytique du (-)-1-NpPhMeOSi-CH₂-CH=CH₂. Sous atmosphère d'hydrogène, 200 mg de Pd-Adams sont placés dans 5 ml de cyclohexane anhydre. L'appareil est purgé 3 fois. Puis, le réacteur est isolé, et 900 mg de (-)-1-naphtylphényllallylméthoxysilane dans 5 ml de cyclohexane anhydre sont introduits sur le catalyseur à l'aide d'une seringue. Les réactifs sont agités pendant 1 h: 70 ml de H₂ gazeux sont adsorbés. Le produit est filtré et le solvant éliminé. Un spectre IR montre que la liaison -CH=CH₂ a disparu. Le produit est alors ajouté à une solution contenant 0.3 g de LiAlH₄ et 0.35 g de AlCl₃ dans 30 ml d'éther éthylique anhydre. Le mélange réactionnel est agité 12 h. Après hydrolyse avec une solution d'acide chlorhydrique dilué, la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Les solvants sont éliminés, et le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silica-gel avec comme éluant un mélange 10/90 benzène/pentane. On obtient le (+)1-NpPh-n-PrSiH, $[\alpha]_D^{25} + 8.5^\circ$ (c, 12.7 pentane). Le produit est identifié par comparaison de ses spectres IR et RMN avec ceux du composé authentique.

Remarques

Les spectres infra-rouges, notés en cm^{-1} , ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR 8.

Deux spectromètres RMN ont été employés: un spectromètre Varian A 60 et un spectromètre JEOL-C 60 H. Le déplacement chimique (τ) des protons du tétraméthylsilane est défini être de 10.0 ppm, et le déplacement chimique des autres protons, dans ce mémoire, se réfère à cette valeur.

Quelques produits ont été identifiés par chromatographie en phase gaz (CPV), à l'aide d'un appareil Aerograph A 90 P, sur une colonne SE 30, gaz vecteur H₂.

Les points de fusion ont été mesurés en capillaires, à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli, et ne sont pas corrigés.

Toutes les rotations ont été mesurées sur un Polarimètre Perkin-Elmer 141, dans un court domaine du spectre de 589 $m\mu$ à 365 $m\mu$. Les rotations spécifiques correspondent à des concentrations en silane dans le pentane environ 10 mg/ml.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. SOMMER, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 5, 176.
- 2 *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, Mc Graw-Hill Book Co, New York, N.Y., 1965.
- 3 L. H. SOMMER, C. L. FREY, G. A. PARKER ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 4 L. H. SOMMER, K. W. MICHAEL ET W. D. KORTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 868.
- 5 L. H. SOMMER, G. A. PARKER ET C. L. FRYE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3276.

- 6 R. J. P. CORRIU, G. L. ROYO ET G. F. LANNEAU, travaux non publiés.
- 7 R. CORRIU, G. LANNEAU ET G. ROYO, *Bull. Soc. Chim Fr.* 1 (1968) 458.
- 8 F. CARRE, R. CORRIU ET M. LEARD, *J. Organometal Chem.*, 24 (1970) 101.
- 9 P. D. GEORGES, L. H. SOMMER ET F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6647; V. BAZANT, V. CHVALOVSKY ET J. RATHOUSKY, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York, 1965, p. 185.
- 10 R. CORRIU ET J. MASSE, *Chem. Commun.*, (1968) 1373.
- 11 R. CORRIU ET G. LANNEAU, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 267 (1968) 782.
- 12 R. CORRIU ET G. LANNEAU, *Tetrahedron Lett.*, 2 (1970) 162.
- 13 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 14 B. SJÖBERG, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 273.
- 15 R. CORRIU ET G. ROYO, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 16 R. CORRIU ET J. MASSE, *Tetrahedron*, 26 (1970) 5123; J. MASSE. Thèse Université de Poitiers, 1969. N° Ordre CNRS A.O. 3243.
- 17 L. H. SOMMER ET J. McLICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2001.
- 18 L. H. SOMMER, P. G. RODEWALD ET G. A. PARKER, *Tetrahedron Lett.*, 18 (1962) 821.
- 19 L. H. SOMMER ET W. D. KORTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5802.
- 20 R. CORRIU ET J. MASSE, *Tetrahedron Lett.*, 50 (1968) 5197.
- 21 H. FELKIN ET G. ROUSSI, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4153; NGUYEN TRONG ANH, *Chem. Commun.*, (1968) 1089.
- 22 R. J. GILLESPIE, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 295.
- 23 R. CORRIU, J. MASSE ET G. ROYO, *Chem. Commun.*, (1971) 237.
- 24 P. JOLIBOIS, *C. R. Acad. Sci.*, 155 (1912) 213.
- 25 R. CORRIU ET G. ROYO, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)