

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DE RÉACTIFS DE GRIGNARD AU NIVEAU DE L'ATOME DE SILICIUM D'UN CYCLOSILANE ASYMÉTRIQUE*

ROBERT CORRIU ET JOEL MASSÉ

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire Associé au CNRS No 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34-Montpellier (France)

(Reçu le 7 juillet 1971)

SUMMARY

The stereochemistry of coupling reactions of Grignard reagents and symmetrical organomagnesium compounds with the silicon atom of 1,2,3,4-tetrahydro-2-(1-naphthyl)-2-silanaphthalene is studied. The results show that the electrophilic at the leaving group, by the metal atom is not a main factor for the retention of the configuration. It is possible to give a first explanation of the stereochemical pathway of these reactions by considering the "hard and soft" character of the attacking organometallic reagent as well as the polarisability of the leaving group.

RÉSUMÉ

Nous avons déterminé la stéréochimie des réactions de réactifs de Grignard au niveau de l'atome de silicium du 1,2,3,4-tetrahydro-2-(1-naphthyl)-2-silanaphthalène. Les résultats montrent que l'assistance électrophile au niveau du groupement substitué, n'est pas le facteur prépondérant, conduisant à la rétention de configuration. Le caractère "dur ou mou" de l'organométallique et la polarisabilité du groupement substitué permettent d'expliquer la stéréochimie observée.

INTRODUCTION

L'action de réactifs de Grignard sur des alcoxy- et halogénosilanes est la méthode la plus ancienne et la plus souvent employée pour créer des liaisons silicium-carbone^{1,2}. Cependant, il existe très peu d'informations concernant la stéréochimie et le mécanisme de ces réactions³⁻⁵. Les organomagnésiens ne réagissent pas facilement au niveau d'un atome de silicium déjà substitué par trois groupements alkyle ou aryle^{1,2}. Il est souvent nécessaire d'opérer à haute température, d'où un risque de racémisation des organosilanes optiquement actifs ainsi que de réduction par l'organométallique⁶⁻⁸. Il peut aussi y avoir un échange d'halogène entre l'halogénosilane et le réactif de Grignard^{9,10}, ceci pouvant également conduire à de la racémisation.

* Communication préliminaire ref 4.

TABLEAU 1

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DE COUPLAGE DU (+) R₃Si-F AVEC LES RÉACTIFS DE GRIGNARD^a

Réactif	Produit	[α] _D (°)	Stéréospécificité (%)
MeMgI	(-)R ₃ Si-Me	- 78	94 inv
MeMgBr	(-)R ₃ Si-Me	- 58	81 inv
EtMgBr	(+)R ₃ Si-Et	27	61 ret
EtMgBr ^b	(+)R ₃ Si-Et	122	99 ret
PrMgBr	(+)R ₃ Si-Pr	97	95 ret
i-PrMgBr	(+)R ₃ Si-i-Pr	73	99 ret
BuMgBr	(+)R ₃ Si-Bu	87	93 ret
BuMgBr ^b	(+)R ₃ Si-Bu	102	100 ret
BuMgBr ^c	(+)R ₃ Si-Bu	62	81 ret
PhMgBr	(+)R ₃ Si-Ph	125	95 ret
PhMgBr ^b	(+)R ₃ Si-Ph	124	95 ret
CH ₂ =CHMgBr ^d	(+)R ₃ Si-CH=CH ₂	102	98 ret
PhCH ₂ MgCl	(-)R ₃ Si-CH ₂ Ph	- 86	95 inv
CH ₂ =CH-CH ₂ MgBr	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH ₂	- 95	97 inv
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ MgBr	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	- 93	inv
	(-)R ₃ Si-CH(CH ₃)-CH=CH ₂		

^a Sauf notations contraires, les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique. ^b Réaction effectuée dans le diméthoxyéthane (DME). ^c Réaction effectuée dans l'heptane. ^d Réaction effectuée dans le tétrahydrofurane. Les rotations ont été mesurées dans le cyclohexane.

TABLEAU 2

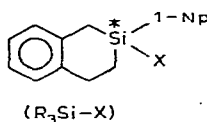
STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DE COUPLAGE DU (+) R₃Si-OMe AVEC LES RÉACTIFS DE GRIGNARD^a

Réactif	Produit	[α] _D (°)	Stéréospécificité (%)
MeMgI	(+)R ₃ Si-Me	79	94 ret
EtMgBr	(+)R ₃ Si-Et	118	98 ret
EtMgBr ^b	(+)R ₃ Si-Et	122	99 ret
PrMgBr	(+)R ₃ Si-Pr	109	98 ret
BuMgBr	(+)R ₃ Si-Bu	97	99 ret
BuMgBr ^b	(+)R ₃ Si-Bu	102	100 ret
BuMgBr ^c	(+)R ₃ Si-Bu	98	99 ret
PhMgBr	(+)R ₃ Si-Ph	124	95 ret
PhMgBr ^b	(+)R ₃ Si-Ph	138	100 ret
CH ₂ =CHMgBr ^d	(+)R ₃ Si-CH=CH ₂	102	98 ret
PhCH ₂ MgCl	(-)R ₃ Si-CH ₂ Ph	- 3	51 inv
PhCH ₂ MgCl ^b	(-)R ₃ Si-CH ₂ Ph	- 30	65 inv
CH ₂ =CH-CH ₂ MgBr	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH ₂	- 86	93 inv
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ MgBr	(+)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	84	92 ret
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ MgBr ^d	(+)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	90	96 ret

^a Sauf notation contraire, les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique. Les rotations ont été mesurées dans le cyclohexane. ^b Réaction effectuée dans le DME. ^c Réaction effectuée dans l'heptane. ^d Réaction effectuée dans le tétrahydrofurane.

Ce mémoire décrit une étude de la stéréochimie des réactions de divers réactifs de Grignard au niveau de l'atome de silicium du 1,2,3,4-tétrahydro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène (I) et ses dérivés optiquement actifs (Ia)-(Ic).

Les configurations relatives de tous ces composés ont déjà été décrites^{11,15} et il est connu que tous les silanes cycliques (R_3Si-X et ses dérivés tétrasubstitués) de même signe de rotation, ont même configuration.



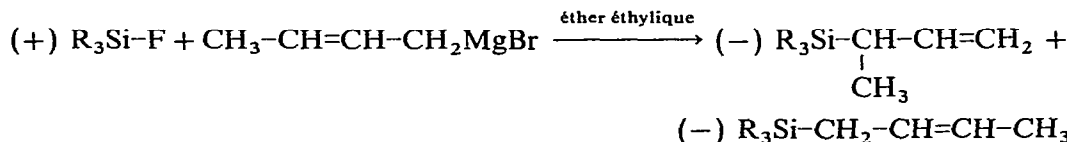
(Ia), X = Cl
 (Ib), X = F
 (Ic), X = OMe

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les cyclosilanes (I) sont plus réactifs que les silanes acycliques, et les réactifs de Grignard réagissent assez facilement avec les composés étudiés [(Ia)-(Ic)]. Le chlorosilane se racémise dans tous les solvants habituels des organomagnésiens (éther éthylique, tétrahydrofuranne) ainsi que par chauffage^{11,12}; ses réactions ont cependant été étudiées, mais la stéréospécificité est moins bonne que celle trouvée pour les autres groupements substitués. Le silane (R_3Si-H) peut aussi donner des produits de couplage avec certains réactifs de Grignard, mais seulement en présence d'un catalyseur au nickel¹³. Les réactions ont également été effectuées avec les dialkyl ou diarylmagnésiums symétriques obtenus en précipitant les sels de magnésium des réactifs de Grignard correspondants par la méthode de Cope¹⁴. Considérons maintenant, le comportement de chaque groupement substitué, en nous reportant au Tableau 1.

Avec le fluorosilane, l'iode et le bromure de méthylmagnésium ne conduisent pas à la même stéréochimie que les autres réactifs de Grignard saturés; cependant, le diméthylmagnésium se comporte envers le fluorosilane (Tableau 4) comme les autres dialkylmagnésiums saturés. Le remplacement de l'éther éthylique par le diméthoxyéthane améliore la stéréospécificité des réactions. Ce dernier solvant augmente aussi la vitesse des réactions.

Le bromure de vinylmagnésium réagit sur le fluorosilane avec rétention de la configuration. Les réactifs de Grignard α -insaturés ou les magnésiens symétriques homologues (R = benzyl, allyl, crotyl) réagissent tous sur le fluorosilane avec inversion de la configuration. Cependant, il faut noter que le bromure de crotylmagnésium ou le dicrotylmagnésium donnent un mélange des formes linéaire et transposée contenant de 30 à 70% de réarrangement (*cf.* partie expérimentale).



Les résultats pour le méthoxysilane (Tableau 2) ressemblent de près à ceux du fluorosilane avec cependant quelques différences. Tous les organomagnésiens saturés ou aromatiques réagissent avec rétention de configuration. De plus, le chlorure de benzylmagnésium et le bromure d'allylmagnésium donnent de l'inversion de configuration prédominante. Le bromure de crotylmagnésium ou le dicrotylmagnésium don-

ment seulement l'isomère linéaire avec rétention de la configuration. Il faut enfin noter que les organomagnésiens α -insaturés réagissent difficilement sur le méthoxysilane et c'est en particulier le cas de chlorure de benzylmagnésium ou du dibenzylmagnésium.

Le comportement du chlorosilane est très différent de celui des fluoro et méthoxysilanes (Tableau 3). L'iodure de méthylmagnésium et le bromure d'éthylmagnésium remplacent le chlore avec inversion de configuration. Les organomagnésiens saturés supérieurs ne donnent pas de produit de substitution dans l'éther éthylique mais seulement le silane, R_3Si-H , racémique. Cependant, nous avons pu obtenir le produit de substitution avec le bromure de *n*-butylmagnésium, à condition d'opérer dans l'heptane ou le diméthoxyéthane, mais les rendements sont faibles, et la stéréospécificité, mauvaise (Tableau 3).

Les organomagnésiens α -insaturés réagissent vite avec le chlorosilane. Les réactions se font avec une bonne stéréospécificité et conduisent à l'inversion de configuration. Enfin, une seule réaction a donné de la rétention de configuration; c'est celle du bromure de phénylmagnésium et du chlorosilane, en solvant benzène/pentane.

TABLEAU 3

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DE COUPLAGE (+) R_3Si-Cl AVEC LES RÉACTIFS DE GRIGNARD^a

Réactif de Grignard	Produit	$[\alpha]_D$ (°)	Stéréospécificité (%)
MeMgI	(-) R_3Si-Me	-55	80 inv.
EtMgBr	(-) R_3Si-Et	-30	63 inv.
EtMgBr ^b	(-) R_3Si-Et	-37	66 inv.
PrMgBr	R_3Si-H	Rac.	
<i>i</i> -PrMgBr	(+) R_3Si-H	2	55 ret.
BuMgBr	R_3Si-H	Rac.	
BuMgBr ^b	(-) R_3Si-Bu	-15	56 inv.
BuMgBr ^c	(-) R_3Si-Bu	-30	65 inv.
PhMgBr	(+) R_3Si-Ph	14	56 ret.
PhMgBr ^b	R_3Si-Ph	Rac.	
PhCH ₂ MgCl	(-) R_3Si-CH_2Ph	-92	98 inv.
CH ₂ =CH-CH ₂ MgBr	(-) $R_3Si-CH_2-CH=CH_2$	-98	99 inv.
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ MgBr	(-) $R_3Si-C(CH_3)H-CH=CH_2$ + } (-) $R_3Si-CH_2-CH=CH-CH_3$ }	-84	inv.

^a Les réactions ont été effectuées en solvant éther/hexane ou éther/benzène, à la température ambiante. Les rotations ont été mesurées dans le cyclohexane. ^b Réaction effectuée dans le DME. ^c Réaction effectuée dans l'heptane.

DISCUSSION

Les résultats obtenus avec les organomagnésiens confirment nos conclusions sur les réactions de couplage des organolithiens et organosodiques¹⁵. C'est à dire que le mécanisme S_Ni-Si n'explique pas les résultats observés. Les résultats obtenus avec les silanes cycliques et les réactifs de Grignard sont semblables à ceux décrits par Sommer et coll.³, relatifs aux réactions de couplage des organolithiens avec les dérivés du méthylphényl(1-naphtyl)silane; la stéréochimie prédominante étant l'inversion de configuration. La rétention de configuration, qui est la stéréochimie prépondérante

TABLEAU 4

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS DE COUPLAGE DES DIALKYL ET DIARYLMAGNÉSIUMS AVEC LES (+) R₃Si-X^a

Réactif	(+)R ₃ Si-X	Produit	[α] _D (°)	Stéréo- spécificité (%)
Me ₂ Mg	(+)R ₃ Si-Cl	(-)R ₃ Si-Me	-69	87 inv.
	(+)R ₃ Si-F	(+)R ₃ Si-Me	73	89 ret.
Et ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	(+)R ₃ Si-Me	86	98 ret.
	(+)R ₃ Si-Cl	(-)R ₃ Si-Et	-100	90 inv.
	(+)R ₃ Si-F	(+)R ₃ Si-Et	103	91 ret.
Pr ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	(+)R ₃ Si-Et	115	98 ret.
	(+)R ₃ Si-Cl	R ₃ Si-H rac.		
	(+)R ₃ Si-F	(+)R ₃ Si-Pr	96	92 ret.
Bu ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	(+)R ₃ Si-Pr	114	100 ret.
	(+)R ₃ Si-Cl	R ₃ Si-H rac.		
	(+)R ₃ Si-F	(+)R ₃ Si-Bu	60	80 ret.
Ph ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	(+)R ₃ Si-Bu	96	98 ret.
	(+)R ₃ Si-Cl	R ₃ Si-Ph rac.		
	(+)R ₃ Si-F	(+)R ₃ Si-Ph	130	98 ret.
(PhCH ₂) ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	(+)R ₃ Si-Ph	121	95 ret.
	(+)R ₃ Si-Cl	(-)R ₃ Si-CH ₂ Ph	-94	99 inv.
	(+)R ₃ Si-F	(-)R ₃ Si-CH ₂ Ph	-72	88 inv.
(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	Pas de réaction		
	(+)R ₃ Si-Cl	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH ₂	-93	97 inv.
	(+)R ₃ Si-F	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH ₂	-70	85 inv.
(CH ₃ -CH=CH-CH ₂) ₂ Mg	(+)R ₃ Si-OMe	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH ₂	-41	70 inv.
	(+)R ₃ Si-Cl	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	-94	97 inv.
	(+)R ₃ Si-F	(-)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH-CH ₃ ⁺	-40	inv.
	(+)R ₃ Si-F	(-)R ₃ Si-CH(CH ₃)-CH=CH ₂		
	(+)R ₃ Si-OMe	(+)R ₃ Si-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	93	98 ret.

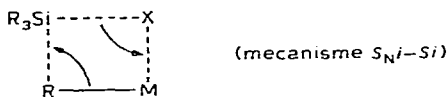
^a Les réactions ont été effectuées dans l'éther éthylique.

lorsque les organolithiens et sodiques réagissent avec les silanes cycliques¹⁵ est très peu observée.

Si l'on considère le mécanisme S_Ni-Si, un déplacement de la stéréochimie vers la rétention de configuration aurait dû être observée, étant donné que l'atome de magnésium a un caractère "acide de Lewis" très marqué et que la liaison carbone-magnésium est plus covalente que les liaisons carbone-lithium ou carbone-sodium. L'atome de magnésium devrait donc donner lieu à une catalyse électrophile très efficace, favorisant la rétention de configuration. Cette observation qui semble indiquer la non-intervention du mécanisme S_Ni-Si est confirmée par les résultats obtenus avec des solvants tels que le tétrahydrofurane ou le diméthoxyéthane (cf. Tableaux 1-3). Dans ces solvants, les réactions qui ont lieu avec rétention de la configuration sont accélérées. Le pouvoir solvatant du diméthoxyéthane envers l'atome de magnésium est bien connu¹⁶, et pour le mécanisme S_Ni-Si, un ralentissement de ces réactions pourrait se concevoir, compte-tenu de la difficulté de l'atome de magnésium à promouvoir la catalyse électrophile. Un résultat semblable a été trouvé lorsque l'on ajoute de la tétraméthyléthylènediamine aux organolithiens¹⁵.

Les réactifs de Grignard α-insaturés donnent sélectivement l'inversion de con-

figuration alors que les organomagnésiens saturés réagissent surtout avec la stéréochimie inverse :

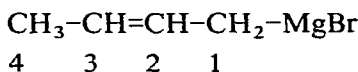


Actuellement, nous ne pouvons pas expliquer de manière certaine les résultats observés, mais il semble qu'une grande dispersion de la charge négative dans l'organométallique^{17,18} est favorable à l'inversion de configuration. Les principaux facteurs responsables de la stéréochimie observée doivent être : la polarisabilité du réactif et la labilité de la liaison Si-X, que l'on peut classer dans l'ordre suivant : Si-Cl > Si-F > Si-OMe > Si-H.

D'autre part, la rétention de configuration paraît favorisée par la caractère "dur" du réactif attaquant ; ceci est illustré par le comportement des organolithiens ou sodiques saturés en présence de tétraméthyléthylènediamine¹⁵. Ces réactifs, qui sont des carbanions sp^3 , ont une charge négative importante et sont peu polarisables. Ils réagissent rapidement avec rétention de la configuration¹⁵.

Le comportement des organomagnésiens dans les solvants basiques tels que le DME ou le THF, qui favorisent nettement la rétention de configuration en solvantant l'atome de magnésium²² est comparable à ce qui nous venons de voir dans le cas des organolithiens en présence de TMED.

Dans le cas du bromure de crotylmagnésium, dont la structure est linéaire¹⁹, une compétition peut avoir lieu entre les deux carbones chargés négativement 1 et 3 et conduit à la substitution avec inversion de configuration ; c'est le cas des réactions avec le chloro et le fluorosilane.



Dans le cas du méthoxysilane, cet organométallique conduit seulement à l'isomère linéaire avec rétention de configuration. Ce résultat est particulièrement intéressant car un mécanisme concerté à six centres avec attaque par le carbone 3, aurait permis une géométrie favorable avec assistance électrophile par l'atome de magnésium. Or un tel mécanisme ne peut pas donner l'isomère linéaire avec rétention de configuration, il n'intervient donc pas dans ce cas là. Enfin, l'obtention du produit linéaire qui montre que l'assistance électrophile n'est pas le facteur principal favorisant la rétention de configuration, est d'autre part en accord avec le travail théorique de Nguyen Trong Anh²⁰ et les observations de H. Felkin et G. Roussi²¹.

La réduction du chlorosilane par les réactifs de Grignard saturés dans l'éther éthylique a lieu lentement à la température ambiante. Nous pensons que l'hydrogène provient de l'organomagnésien et que la racémisation se produit certainement avant la réduction.

En conclusion, les résultats des deux mémoires montrent que l'assistance électrophile n'est pas un facteur essentiel pour la rétention de configuration et ceci pose le problème de la validité du mécanisme S_Ni-Si .

Nous suggérons que les principaux facteurs orientant la stéréochimie vers l'inversion de configuration sont la polarisabilité du groupement substitué et celle de

l'organométallique. D'autre part, la rétention de configuration paraît gouvernée par la caractère "dur" des carbanions saturés comparés à celui beaucoup plus "mou" des carbanions allyliques. Ces derniers, en raison de la grande délocalisation de leur charge négative, favorisent l'inversion de configuration au niveau de l'atome de silicium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Généralités

Les réactifs de Grignard ont été préparés de manière usuelle, sous atmosphère d'azote et un excès d'organométallique a été ajouté à une quantité connue de cyclosilane. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante ou à reflux pendant plusieurs heures, puis hydrolysé dans l'acide chlorhydrique dilué. Après extraction, la phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et le solvant est évaporé par distillation. Le silane tétrasubstitué est obtenu après chromatographie sur alumine neutre ou basique. Les rotations optiques sont mesurées avec le polarimètre Perkin-Elmer 141. Les réactifs de Grignard ont été titrés par la méthode de Jolibois^{2,3}.

Les organomagnésiens symétriques ont été obtenus en ajoutant 2.2 moles de dioxanne par mole de réactif de Grignard. Le mélange réactionnel est laissé à reflux 24 h et on laisse reposer le tout sous atmosphère d'azote pendant 1 h. La couche surnageante est ensuite ajoutée rapidement à la solution de silane. Le chlorosilane se racémisant facilement en solvant étheré, il a été dissous dans du benzène ou de l'hexane avant réaction.

Réaction avec l'iodure de méthylmagnésium

On ajoute 20 ml d'une solution 0.7 M d'iodure de méthylmagnésium à 400 mg du (+)chlorosilane, $[\alpha]_D + 28^\circ$, dissous dans 20 ml de benzène sec. Après 4 h de réaction, le mélange réactionnel est hydrolysé et le produit brut est chromatographié sur de l'alumine basique. On récupère 330 mg de méthylsilane caractérisé par son spectre infra-rouge: Si-Me à 1250 cm^{-1} . De plus, le produit a $[\alpha]_D - 55^\circ$.

Par la même méthode, 900 mg du (-)fluorosilane, $[\alpha]_D - 34^\circ$ conduisent à 800 mg de méthylsilane dont $[\alpha]_D + 78^\circ$.

Avec le bromure de méthylmagnésium (0.9 M), le même fluorosilane donne le méthylsilane dont $[\alpha]_D + 58^\circ$.

A partir de 1 g du (-)méthoxysilane, $[\alpha]_D - 70^\circ$, le produit obtenu a $[\alpha]_D - 79^\circ$.

Les mêmes réactions effectuées avec une solution 0.1 M de diméthylmagnésium dans l'éther conduisent aux résultats du Tableau 4.

Réactions avec le bromure d'éthylmagnésium

De la même manière que pour le magnésien précédent, la réaction du (+)chlorosilane (400 mg) avec 15 ml d'une solution 0.8 M de bromure d'éthylmagnésium, donne après chromatographie, 190 mg d'une huile dont le spectre infra-rouge est superposable à celui de l'éthylsilane et dont $[\alpha]_D - 30^\circ$. La même réaction effectuée dans le DME conduit à l'éthylsilane ayant $[\alpha]_D - 37^\circ$.

A partir du (-)méthoxysilane et de la même manière, on obtient l'éthylsilane avec $[\alpha]_D - 118.5^\circ$ et F. 83-85°. Quand la réaction a lieu dans le DME, le produit obtenu a un $[\alpha]_D - 122^\circ$.

Avec le (-) fluorosilane, la réaction quantitative conduit à l'éthylsilane dont

$[\alpha]_D - 27^\circ$ et F. 71–78°, est très rapide et donne quantitativement, lorsque cette réaction est effectuée dans le DME, l'éthylsilane cristallisé F. 85–86° et $[\alpha]_D - 122^\circ$.

Les réactions effectuées avec une solution 0.55 M de diéthylmagnésium dans l'éther donnent les résultats portés dans le Tableau 4.

Réactions avec le bromure de n-propylmagnésium

L'addition de 20 ml d'une solution 0.8 M de bromure de n-propylmagnésium à 750 mg de (–) méthoxysilane dans 20 ml d'éther est suivie par un chauffage à reflux pendant la nuit. Après traitement usuel, on isole 700 mg de n-propylsilane dont le spectre infra-rouge est superposable à celui d'un échantillon authentique et qui possède en outre $[\alpha]_D - 109.5$ et F. 71–73°.

A partir du (–) fluorosilane (800 mg) on isole 720 mg de n-propylsilane dont $[\alpha]_D - 97^\circ$.

20 ml du magnésien sont ajoutés à 350 mg du (+) chlorosilane dans 20 ml de benzène. Après agitation pendant une nuit à température ambiante et traitement habituel, on isole 120 mg de silane racémique (Si–H à 2120 cm^{-1}) après chromatographie sur gel de silice.

Des résultats semblables sont obtenus à partir du di(n-propyl)magnésium (voir Tableau 4).

Réactions avec le bromure d'isopropylmagnésium

L'addition de 20 ml d'une solution 0.8 M de bromure d'isopropylmagnésium à 800 mg du (–) fluorosilane dans 20 ml d'éther est suivie du chauffage à reflux pendant 24 h. Après traitement usuel, le produit obtenu cristallise dans le pentane. F. 80–82° et $[\alpha]_D - 73^\circ$. Après recristallisation dans le même solvant, on obtient F. 84° et $[\alpha]_D - 74^\circ$ (optiquement pur). Produit racémique F. 58–59° (hexane).

Le spectre infra-rouge a les bandes caractéristiques du groupement isopropyle à 1365 et 1380 cm^{-1} et le spectre de RMN montre deux doublets correspondant aux deux méthyles non équivalents à δ 0.86 et 0.89 ppm (TMS) (J 6 Hz) (Trouvé: C, 83,63; H, 8,0; Si, 8,45. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Si}$ calc.: C, 83,63; H, 7,87; Si, 8,48 %).

Un mélange de 20 ml du magnésien et 500 mg du (+) chlorosilane dans 20 ml de benzène donne après 15 h d'agitation à température ambiante, 150 mg de silane $\text{R}_3\text{Si-H}$ (Si–H à 2120 cm^{-1}) dont $[\alpha]_D + 2^\circ$.

Réactions avec le bromure de n-butylmagnésium

A 0.7 g du (–) fluorosilane on ajoute 20 ml d'une solution 0.9 M de bromure de n-butylmagnésium. Après 8 h d'agitation et traitement habituel, on isole 535 mg de n-butylsilane sous forme d'une huile très visqueuse. Son spectre infra-rouge est superposable à celui d'un échantillon authentique $[\alpha]_D - 87^\circ$.

A partir du (–) méthoxysilane et après chauffage à reflux pendant 8 h, on obtient le n-butylsilane $[\alpha]_D - 97^\circ$.

La réaction du (+) chlorosilane avec le bromure de n-butylmagnésium dans l'éther donne du silane racémique (Si–H 2120 cm^{-1}) après 13 h à température ambiante.

Lorsque ces réactions sont conduites avec du di(n-butyl)magnésium dans l'éther, les résultats sont semblables à ceux obtenus avec les réactifs de Grignard dans les mêmes conditions opératoires (Tableau 4).

Le bromure de n-butylmagnésium dans l'heptane a été obtenu en ajoutant 13.7 g (0.1 mole) de bromure de n-butyle dans 120 ml d'heptane aux tournures de magnésium (2.8 g) activées par quelques cristaux d'iode. La température est maintenue à 80° pendant 3 h. L'organométallique se trouve sous forme d'un précipité blanchâtre.

Un mélange du (-) fluorosilane (300 mg) et 20 ml de bromure de n-butylmagnésium dans l'heptane est agité pendant 5 heures à 60°. Le n-butylsilane (190 mg) est obtenu sous forme d'une huile et caractérisé par son spectre infra-rouge $[\alpha]_D - 62^\circ$.

L'addition de 300 mg du (-) méthoxysilane à un excès de magnésien dans l'heptane, suivie d'un chauffage à 60° pendant 12 h conduit à 205 g de n-butylsilane $[\alpha]_D - 98^\circ$.

A 250 mg du (+) chlorosilane dans 20 ml d'heptane anhydre, on ajoute 15 ml du magnésien dans le même solvant, puis on agite pendant 4 h à 50°. Après hydrolyse et évaporation des solvants, le spectre infra-rouge du résidu ne montre pas de bande Si-H. Après chromatographie sur alumine, on récupère 90 mg de n-butylsilane, $[\alpha]_D - 30^\circ$.

Lorsque le bromure de n-butylmagnésium est préparé et utilisé dans le diméthoxyéthane, les échantillons de n-butylsilane obtenus ont des valeurs de $[\alpha]_D$ données dans les Tableaux 1-3.

Réactions avec le bromure de phénylmagnésium dans l'éther éthylique

Une solution (30 ml; 0.8 M) de bromure de phénylmagnésium et 0.9 g du (-) fluorosilane dans 20 ml d'éther, sont laissés à reflux pendant 20 h. On isole 0.87 g de phénylsilane (IR: Si-Ph à 1425 et 1105 cm^{-1}) sous forme d'une huile extrêmement visqueuse $[\alpha]_D - 125^\circ$.

Le phénylsilane obtenu à partir du (-) méthoxysilane, par le même procédé a $[\alpha]_D - 124^\circ$.

A 20 ml du réactif de Grignard, on ajoute une solution du (+) chlorosilane (350 mg) dans le benzène (20 ml). Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. Le phénylsilane obtenu (85 mg) a $[\alpha]_D + 14^\circ$.

Ces réactions ont également été effectuées avec le diphenylmagnésium dans l'éther, à reflux pendant 10 h. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 4.

Réactions avec le bromure de phénylmagnésium dans le DME

Le réactif de Grignard a été obtenu en ajoutant une solution de bromobenzène dans le diméthoxyéthane à du magnésium en tournures.

La solution (15 ml; 1.2 M) de réactif de Grignard et 220 mg du (-) méthoxysilane dans 10 ml de DME sont agités pendant 1 h à température ambiante. Après traitement usuel, le phénylsilane obtenu est caractérisé par son spectre IR $[\alpha]_D - 138^\circ$.

A partir du (-) fluorosilane, on obtient quantitativement le (-) phénylsilane, $[\alpha]_D - 124^\circ$.

A partir du (+) chlorosilane, le phénylsilane isolé est racémique.

Réactions avec le bromure de vinylmagnésium

La réaction du (-) fluorosilane (800 mg) et du bromure de vinylmagnésium (20 ml; 0.9 M) dans le tétrahydrofurane à la température ambiante donne 0.6 g d'une huile qui cristallise dans le pentane, F. 71-72°; $[\alpha]_D - 102^\circ$. Le spectre IR montre les bandes à 1590, 1405, 1000 et 955 cm^{-1} caractéristiques du groupement Si-vinyle. Le

vinylsilane (0.55 g) obtenu à partir du (–) méthoxysilane (0.75 g) dans le tétrahydrofurane à $[\alpha]_D - 102^\circ$ et F. 71–72°.

Réactions avec le chlorure de benzylmagnésium

A 0.25 g du (+) chlorosilane dans 20 ml de benzène, on ajoute 20 ml d'une solution 0.5 M de chlorure de benzylmagnésium dans l'éther. Après deux heures d'agitation à température ambiante et traitement habituel, on isole le benzylsilane sous forme d'une huile visqueuse dont le spectre IR est superposable à celui d'un échantillon authentique; $[\alpha]_D - 92^\circ$.

Le produit obtenu à partir du (–) fluorosilane a $[\alpha]_D - 92^\circ$.

Le chlorure de benzylmagnésium ne réagit pas sur le méthoxysilane dans l'éther dans des conditions normales. Cependant, au cours d'une réaction qui a duré 4 jours nous avons isolé 5% de benzylsilane, $[\alpha]_D + 3^\circ$.

La réaction est nettement plus rapide si on utilise le chlorure de benzylmagnésium dans le DME. Un mélange de 250 mg du (–) méthoxysilane et 20 ml de magnésien dans le DME (0.4 M) est chauffé à 40° pendant 15 h. On isole 120 mg de benzylsilane, $[\alpha]_D + 30^\circ$, dont le spectre IR est superposable à celui d'un échantillon connu.

Le dibenzylmagnésium ne réagit pas sur le méthoxysilane, mais il donne du benzylsilane avec le (–) fluoro- et le (+) chlorosilane dans les mêmes conditions que le réactif de Grignard. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

Réactions avec le bromure d'allylmagnésium

Le bromure d'allylmagnésium est préparé dans l'éther éthylique à 0°. A partir du (+) chlorosilane (0.35 g) dans le benzène (20 ml) et de bromure d'allylmagnésium (20 ml; 0.6 M) on obtient rapidement l'allylsilane (0.210 g) caractérisé par son spectre infra-rouge ($-C=CH_2$ à 1625 cm^{-1}); $[\alpha]_D - 98^\circ$.

L'allylsilane obtenu quantitativement à partir du (–) fluorosilane a $[\alpha]_D + 95^\circ$.

Après 20 h à reflux, 0.9 g de (–) méthoxysilane et 30 ml de magnésien conduisent à 0.3 g d'allylsilane, $[\alpha]_D + 86^\circ$.

Le traitement des fluoro, chloro, et le méthoxysilanes par le diallylmagnésium conduit à des échantillons d'allylsilane dont les valeurs de $[\alpha]_D$ sont consignés dans le Tableau 4.

Réactions avec le bromure de crotylmagnésium

Le bromure de crotylmagnésium est obtenu dans l'éther à 0°.

A 0.75 g du (+) chlorosilane dans le benzène (20 ml), on ajoute le bromure de crotylmagnésium (25 ml; 0.5 M). La réaction est rapide et le traitement habituel permet d'isoler 610 mg d'une huile, $[\alpha]_D - 84^\circ$. Le spectre infra-rouge montre une bande intense à 960 cm^{-1} (forme linéaire $-CH_2-CH=CH-CH_3$) puis deux bandes faibles à 890 et 1625 cm^{-1} caractéristiques de la structure $-C(CH_3)H-CH=CH_2$. La proportion d'isomère linéaire est 90% environ. Au cours de plusieurs essais, elle varie entre 70 et 90%.

A partir du (–) fluorosilane, on obtient un rendement quantitatif en crotylsilanes, $[\alpha]_D + 93^\circ$, sous forme d'une huile dont le spectre IR possède des bandes à 1625, 960 et 890 cm^{-1} . Le pourcentage de forme ramifiée varie entre 30 et 70%.

Après avoir porté à reflux pendant 15 h 0.3 g de (–) méthoxysilane dans 10 ml de benzène et 20 ml de la solution étherée de magnésien, on évapore en partie l'éther et

on chauffe à 50° pendant 5 h. Après le traitement habituel on isole seulement le crotylsilane linéaire, $[\alpha]_D - 84^\circ$, caractérisé par une forte absorption en infra-rouge à 960 cm^{-1} et par l'absence de bandes à 1625 et 890 cm^{-1}

La même réaction, sur le (-) méthoxysilane, dans le tétrahydrofurane conduit à l'isomère linéaire $[\alpha]_D - 90^\circ$.

Avec le dicrotylmagnésium dans l'éther, le (+) chlorosilane donne l'isomère linéaire, $[\alpha]_D - 94^\circ$; le (-) méthoxysilane conduit au même produit $[\alpha]_D - 93^\circ$ et le (-) fluorosilane donne un mélange des deux isomères, $[\alpha]_D - 40^\circ$, contenant environ 35 % de structure ramifiée, évalué par infra-rouge.

Hydrogénation partielle du mélange des crotylsilanes

A une solution des crotylsilanes isomères (0.51 g) $[\alpha]_D + 95^\circ$, dans 10 ml de cyclohexane, on ajoute 40 mg de $\text{PtO}_2/\text{SiO}_2$. On agite six heures sous pression normale d'hydrogène, puis la suspension est filtrée et le solvant évaporé. La rotation spécifique du résidu est $[\alpha]_D + 93.5^\circ$.

Par chromatographie sur alumine neutre, éluant éther de pétrole/benzène (90/10) on isole d'abord 120 mg de produit hydrogéné (sec-butylsilane) $[\alpha]_D + 102^\circ$ puis 56 mg de crotylsilane linéaire inchangé $[\alpha]_D + 79^\circ$ caractérisé par son spectre infra-rouge.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Docteur H. Felkin pour de très utiles discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 2 V. BAZANT ET V. CHVALOVSKY, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New-York, 1965.
- 3 (a) L. H. SOMMER, W. D. KORTE ET P. G. ROPEWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862.
(b) L. H. SOMMER ET W. D. KORTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5802.
- 4 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Chem. Commun.*, (1968) 1373.
- 5 R. CORRIU ET G. LANNEAU, *C.R. Acad. Sci.*, 267 (1968) 782.
- 6 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER ET K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 7 M. C. HARVEY, W. H. NEBERGALL ET F. S. PEAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2762.
- 8 F. METRAS, J. C. LAHOURNERE ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 41-60.
- 9 R. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 717.
- 10 A. F. REID ET C. J. WILKINS, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4029.
- 11 (a) R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1969) 3491.
(b) R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Tetrahedron*, 26 (1970) 5123.
- 12 R. CORRIU, M. LEARD ET J. MASSÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1373.
- 13 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Chem. Commun.*, (1970) 213.
- 14 A. C. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2215.
- 15 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5197 et l'article précédent.
- 16 C. AGAMI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4031.
- 17 B. F. WAKEFIELD, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 131-156; R. M. SALINGER, *Surv. Prog. Chem.*, 1 (1963) 301; M. ANTEUNIS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 73 (1964) 655; E. C. ASHBY, *Organometal. Chem. Rev.*, Sect. B, 6 (1970) 73.
- 18 J. D. ROBERTS ET J. E. NORDLANDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769.
- 19 D. SEYFERTH ET T. F. JULA, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 13.
- 20 NGUYEN TRONG ANH, *Chem. Commun.*, (1968) 1089.
- 21 (a) H. FELKIN ET G. ROUSSI, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4153;
(b) H. FELKIN, C. FREJERMAN ET G. ROUSSI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3704.
- 22 R. CORRIU, J. MASSÉ ET G. ROYO, *Chem. Commun.*, (1971) 237.
- 23 P. JOLIBOIS, *C.R. Acad. Sci.*, 155 (1912) 213.