

STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS D'ORGANOLITHIENS ET ORGANOSODIQUES AU NIVEAU DE L'ATOME DE SILICIUM D'UN CYCLOSILANE ASYMÉTRIQUE*

R. J. P. CORRIU ET J. P. R. MASSÉ

Laboratoire Associé au C.N.R.S. No 82, Laboratoire des Organométalliques Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34-Montpellier (France)

(Reçu le 7 juillet 1971)

SUMMARY

The stereochemistry of the coupling reactions of organolithium and organosodium reagents with the cyclosilane 1,2,3,4-tetrahydro-2-(1-naphthyl)-2-silanaphthalene and its derivatives has been determined. We found that the chlorosilane led to retention of configuration with saturated organometallic reagents. Examination of the results obtained with lithium derivatives in the presence of TMED or with ionic organosodium reagents suggested that electrophilic catalysis is not necessarily the only process leading to the retention of configuration. It appeared that the S_{N^i} -Si mechanism did not explain all the observed results. It seemed that the silane molecule and the nature of the solvent must be taken into consideration.

RÉSUMÉ

Nous avons déterminé la stéréochimie des réactions de couplage d'organolithiens et organosodiques avec l'atome de silicium du 1,2,3,4-tetrahydro-2-(1-naphthyl)-2-silanaphthalène. Nous montrons que le chlorosilane conduit à la rétention de configuration avec les lithiens et sodiques saturés. Les résultats obtenus avec les lithiens en présence de tétraméthyléthylènediamine ou les organosodiques ioniques montrent que la catalyse électrophile par le métal n'est pas nécessairement le facteur prédominant conduisant à la rétention de configuration. Le mécanisme S_{N^i} -Si n'explique pas l'ensemble des résultats et il semble que l'on doive tenir compte de la nature de la molécule siliciée et de celle de l'organométallique.

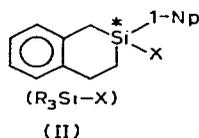
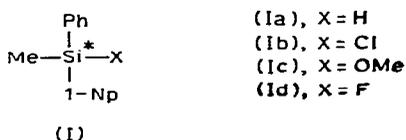
INTRODUCTION

Une des principales méthodes pour créer la liaison silicium-carbone consiste à mettre en présence des organométalliques variés (métal = Li, Na, Mg, Zn etc.) et un silane porteur d'un atome d'hydrogène, d'un halogène ou d'un groupement alkoxy OR^{1,2}. Malgré que ces réactions soient utilisées depuis longtemps, leur étude stéréochimique est récente et des résultats ont été rapportés par Sommer et coll.^{3,4} à

* Communication préliminaire, réf. 6.

propos de travaux sur le méthyl phényl(1-naphtyl)silane (I) et ses dérivés. Leurs résultats peuvent se résumer ainsi : le silane (Ia) réagit toujours avec rétention de configuration sauf lors de son couplage avec le benzhydryllithium ; le méthoxysilane (Ic) et le fluorosilane (Id) réagissent soit avec inversion, soit avec rétention de configuration, selon la nature de l'organolithien utilisé ; enfin le chlorosilane (Ib) conduit toujours à l'inversion de configuration. D'après ces auteurs, la stéréochimie est déterminée par la nature du groupement substitué et par celle de l'organométallique.

Nous avons également étudié la stéréochimie des réactions d'organométalliques variés, RM (M=Li, Na, Mg) avec plusieurs silanes optiquement actifs⁵⁻⁹. Dans le présent mémoire, nous décrivons la stéréochimie des réactions d'organolithiens et organosodiques au niveau de l'atome de silicium du cyclosilane 1,2,3,4-tétrahydro-2-(1-naphtyl)-2-silanaphtalène (IIa) et ses dérivés (IIb,c,d)



RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Réactions avec les organolithiens saturés et le vinylolithium

Dans l'éther éthylique, les organolithiens saturés, réagissent rapidement avec tous les composés étudiés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

La pureté optique des silanes tétrasubstitués cristallisés : R_3Si-Me , R_3Si-Et , R_3Si-Pr , $R_3Si-CH=CH_2$ a été déterminée par la méthode de Jacques et Fouquey¹⁰. Les rota-

TABLEAU 1

RLi	Pourcentage de stéréospécificité (%) ^a			
	Si-H (+)	Si-Cl (+)	Si-F (+)	Si-OMe (+)
MeLi	99 ret ^b	83 ret	93 ret	98 ret
EtLi	100 ret	63 ret	96 ret	94 ret
EtLi/TMED	100 ret	94 ret	99 ret	100 ret
PrLi	100 ret	81 ret	98 ret	97 ret
BuLi	100 ret	82 ret	98 ret	96 ret
PhLi	100 ret	89 ret	93 ret	90 ret
PhLi/TMED	100 ret	95 ret	88 ret	96 ret
CH ₂ =CHLi	98 ret	83 ret	98 ret	96 ret
PhCH ₂ Li	96 ret	99 inv	70 ret	75 ret
CH ₂ =CH-CH ₂ Li	85 ret	86 inv	95 ret	97 ret
CH ₂ =CH-CH ₂ Li/TMED	76 ret	95 inv	87 ret	95 ret
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ Li ^b	60 ret	75 inv	60 ret	60 ret
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ Li/ TMED ^b	72 ret	86 inv	90 ret	76 ret
Ph ₂ CHLi ^c	ret	inv	inv	inv

^a ret Rétention de configuration ; inv inversion de configuration ; ^b Produit linéaire seulement ; ^c Le produit optiquement pur n'a pas été obtenu.

tions spécifiques de produits optiquement purs, sont les suivantes: (+) R_3Si-Me , $[\alpha]_D + 90^\circ$; (+) R_3Si-Et , $[\alpha]_D + 124^\circ$; (+) R_3Si-Pr , $[\alpha]_D + 114^\circ$; (+) $R_3Si-CH=CH_2$, $[\alpha]_D + 106^\circ$.

Dans le cas des silanes non cristallisés, les produits de plus forte rotation optique ont été considérés comme optiquement purs. Ce sont: (+) R_3Si-Bu , $[\alpha]_D + 102^\circ$; (+) R_3Si-Ph , $[\alpha]_D + 138^\circ$.

Nous avons démontré précédemment^{7-11c}, les corrélations de configurations entre les silanes fonctionnels et quelques silanes tétrasubstitués. Par analyse de diagramme thermique et étude des courbes de dispersion rotatoire, nous avons montré que les produits suivants ont même configuration: (+) R_3Si-H , (+) R_3Si-Cl , (+) R_3Si-F , (+) $R_3Si-OMe$, (+) R_3Si-Me , (+) R_3Si-Et ⁷. Les configurations des autres composés tétrasubstitués ont été reliées à celles déjà connues (R_3Si-Me et R_3Si-Et) par l'étude des courbes de dispersion rotatoire (Fig. 1); il semble raisonnable d'assigner à (+) R_3Si-Pr , (+) R_3Si-Bu et (+) R_3Si-Ph la même configuration qu'à (+) R_3Si-Et et (+) R_3Si-Me étant donné que tous ont des courbes de dispersion rotatoire d'allure semblable⁷. Ce résultat a été confirmé par l'étude des courbes de dispersion rotatoire d' α -silylcétones cycliques obtenus à partir de ces silanes. La synthèse ne comporte pas de réaction touchant l'atome de silicium¹¹ et il a été montré que les silanes tétrasubstitués de même signe de rotation conduisaient aux α -silylcétones, toutes de signe de rotation contraire et donnant des effets Cotton de même allure^{11c}.

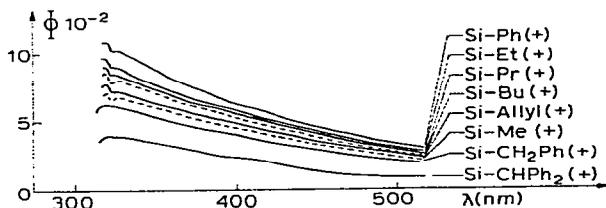
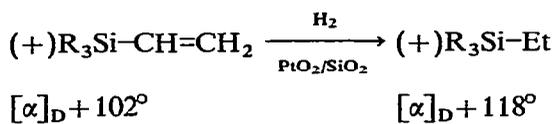


Fig. 1. Courbes de dispersion des composés R_4Si^* .

La stéréochimie des réactions du vinylolithium a été établie par hydrogénation du vinylsilane en éthylsilane



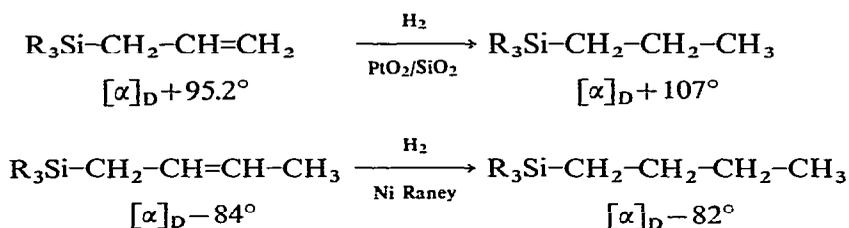
L'hydrogénation a lieu sans changement du signe de rotation; l'éthylsilane et le vinylsilane de même signe de rotation ont par conséquent même configuration.

Ainsi, tous les composés obtenus par action d'organolithiens saturés ou de vinylolithium et dont la rotation à 589 nm est positive, ont la même configuration que le (+) R_3Si-H .

Réactions avec les organolithiens α -insaturés

Ces composés ont été préparés suivant Eisch et Jacobs¹² par action de lithium métallique sur les éthers appropriés (diallyl éther, dibenzyléther et phénylcrotyl éther). Le benzhydryllithium a été obtenu par échange entre le n-butyllithium et le diphenylméthane. Tous ces réactifs réagissent rapidement avec les composés (IIa)-(IIc). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les corrélations de configuration ont été obtenues par une méthode chimique ; les produits insaturés ayant des groupements allyle et crotyle ont été transformés en leurs homologues saturés par hydrogénation catalytique.



Cette hydrogénation a lieu sans changement du signe de la rotation, de sorte que les composés insaturés et leurs homologues saturés de même signe de rotation doivent avoir la même configuration. Les configurations du benzyl- et du benzhydrylsilane ont été attribuées par analogie à celles des autres composés insaturés ; de plus, tous ces produits de même signe de rotation à 589 nm, ont des courbes de dispersion rotatoire semblables. Par conséquent, tous les produits α -insaturés obtenus, ayant une rotation positive à 589 nm, ont la même configuration que le (+) $\text{R}_3\text{Si}-\text{H}$.

L'hydrogénation catalytique permet de calculer la pureté optique des allyl- et crotylsilanes, connaissant celle des composés saturés. Nous avons considéré comme optiquement pur, le benzylsilane de rotation spécifique maximum. Dans le cas du benzhydrylsilane, nous n'avons pas pu obtenir la valeur maximum de $[\alpha]_{\text{D}}$, de sorte que nous n'avons pas calculé la stéréospécificité des réactions. Les produits suivants ont été considérés comme purs ($>98\%$) : (+) $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $[\alpha]_{\text{D}} + 100^\circ$; (+) $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $[\alpha]_{\text{D}} + 100^\circ$; (+) $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, $[\alpha]_{\text{D}} + 98^\circ$.

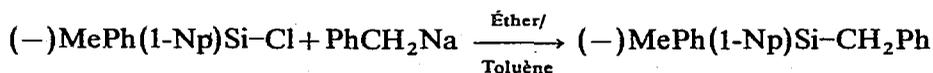
La faible stéréospécificité obtenue avec le crotyllithium est due à la présence de phénate de lithium dans le milieu réactionnel.

Réactions des organolithiens en présence de tétraméthyléthylènediamine (TMED)

La TMED est connue comme agent très solvatant des cations^{13,14}. Elle dépolymérise les agrégats de molécules d'organolithiens et rend le réactif beaucoup plus efficace. Nous en avons utilisé deux équivalents par mole d'organolithien et nous avons trouvé que les réactions sont accélérées ; pratiquement toutes instantanées à la température ambiante. Nous n'avons pas observé de changement de stéréochimie, la rétention de configuration restant prédominante. La stéréospécificité de certaines réactions est cependant améliorée, en particulier dans le cas du crotyllithium.

Réactions des organosodiques

La stéréochimie des réactions de couplage d'organosodiques a été très peu étudiée précédemment. Le seul exemple que nous ayons trouvé dans la littérature a été décrit par Brook et Limburg¹⁵ ; il s'agit de la réaction du benzylsodium avec le méthylphényl(1-naphtyl)chlorosilane (Ib) qui a lieu avec inversion de la configuration.



Etant donné que les organosodiques sont ioniques¹⁶, on pouvait penser que la stéréochimie serait différente de celle observée pour les organolithiens.

Les résultats des réactions effectuées avec les organosodiques sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

RM	Pourcentage de stéréospécificité ^a			
	Si-H (+)	Si-Cl (+)	Si-F (+)	Si-OMe (+)
EtNa	92 ret	87 ret	94 ret	83 ret
BuNa	93 ret	84 ret	97 ret	95 ret
PhNa	79 ret	67 ret	98 ret	66 ret
PhCH ₂ Na	97 ret	97 inv	91 ret	60 ret
CH ₂ =CH-CH ₂ Na	96 ret	94 inv	88 ret	94 ret

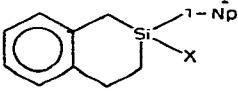
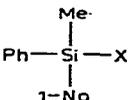
^a ret Rétention de configuration; inv inversion de configuration.

Quand les réactions ont lieu en solvant hydrocarboné, elles sont assez lentes, compte-tenu de la nature hétérogène du milieu réactionnel. Elles deviennent rapides lorsque'on ajoute un peu d'éther pour dissoudre le réactif organométallique. La stéréochimie est la même que celle obtenue avec les organolithiens analogues. Il y a rétention de configuration, sauf pour les réactions du benzyl et de l'allylsodium sur le chlorosilane; pour celles-ci, l'inversion de configuration est prédominante.

DISCUSSION

A partir des résultats du Tableau 1, on peut faire les observations suivantes: quelque soit le groupement substitué, tous les organolithiens saturés réagissent avec rétention de la configuration au niveau de l'atome de silicium. Les meilleures stéréospécificités sont obtenues avec le silane (IIa). Pour les groupements H, OMe, F, la stéréochimie est la même que celle observée par Sommer et coll. pour le système méthylphényl (1-naphtyl)silane^{3,4}. Le chlorosilane, par contre donne le résultat contraire. D'après L. H. Sommer, l'atome de chlore des chlorosilanes est l'exemple de

TABLEAU 3

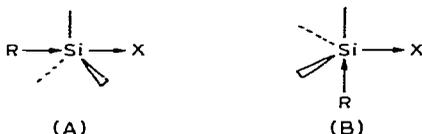
Silane	RLi	PhMe(1-Np)SiX ^a			
		X=H	F	OMe	Cl
	CH ₂ =CH-CH ₂ Li	ret	ret	ret	inv
	PhCH ₂ Li	ret	ret	ret	inv
	Ph ₂ CHLi	ret	inv	inv	inv
	CH ₂ =CH-CH ₂ Li	ret	inv	inv	inv
	PhCH ₂ Li	ret	inv	inv	inv
	Ph ₂ CHLi	inv	inv	inv	inv

^a ret Rétention de configuration; inv inversion de configuration.

groupement toujours substitué avec inversion de configuration ; or nous avons montré que le chlorosilane cyclique étudié conduit à la rétention de configuration avec les organolithiens et organosodiques saturés ainsi que le vinyllithium. Ceci constitue une exception importante à la règle du "groupement substitué" de Sommer¹⁷

D'une manière générale, on observe que le fluoro- et le méthoxysilane cycliques conduisent davantage à la rétention de configuration que leurs homologues linéaires^{3,4,9}. On peut donc conclure que la stéréochimie des réactions d'organométalliques au niveau de l'atome de silicium dépend, non seulement de la nature de l'organométallique, et de celle du groupement substitué, mais également de la structure de l'organosilane.

Les structures correspondant à l'inversion et à la rétention de configuration sont schématisées en (A) et (B) respectivement.



Si on compare, par exemple, le système méthylphényl(1-naphtyl)silane et le modèle cyclique que nous avons étudié, on voit que la structure cyclique minimise les effets stériques, donc favorise les réactions aussi bien pour le schéma (A) que le schéma (B). Le résultat est une accélération générale des réactions observée avec le système cyclique. Par exemple, les réactifs de Grignard réagissent assez facilement avec ce système, alors qu'ils sont souvent inertes vis à vis du système méthylphényl(1-naphtyl)silane. Nous avons également montré que le chlorosilane (IIb) se racémisait beaucoup plus vite que son homologue (Ib)^{18,19}. Cependant, il faut remarquer que cet effet stérique favorisant les réactions au niveau du système cyclique, doit être plus efficace dans une structure du type (B), qui possède deux angles de liaisons à 90° ; par conséquent :



On peut prévoir une tendance de la stéréochimie à s'orienter vers la rétention de configuration.

Le mécanisme S_Ni-Si n'explique pas les résultats observés avec les organosodiques et les organolithiens en présence de TMED. Dans le cas des organosodiques, nous avons généralement trouvé de la rétention de configuration bien que ces organométalliques saturés¹⁶ sont sous forme de carbanions sp^3 ; il est difficile d'envisager dans ce cas, une catalyse électrophile efficace. L'addition de TMED aux organolithiens accélère les réactions ayant lieu avec rétention de configuration. Cette accélération est incompatible avec le mécanisme S_Ni-Si puisque l'atome de lithium est solvate par la TMED^{13,14} ; par conséquent, il devrait y avoir, au contraire, diminution de l'assistance électrophile au niveau du groupement substitué et diminution de la vitesse des réactions.

De ces observations, il s'ensuit que le mécanisme de la substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium est complexe, et qu'une simple règle ne suffit pas pour expliquer tous les résultats observés. Il est évident que la nature de l'organosilane et le pouvoir solvatant du solvant doivent être pris en considération. D'autres résultats (cinétiques) et une discussion plus détaillée seront publiés ultérieurement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Un excès d'organo-métallique est ajouté au silane, en général dans le même solvant. Après hydrolyse du milieu réactionnel et évaporation des solvants, le produit attendu est isolé par chromatographie sur colonne d'alumine. Nous avons d'abord synthétisé les produits racémiques et déterminé leurs propriétés. Les composés optiquement actifs ont été identifiés par comparaison de leurs spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire avec ceux des racémiques analogues. Toutes les rotations ont été mesurées dans le cyclohexane.

Réactions avec le méthyllithium

Méthyllithium (10 ml) dans l'éther éthylique (1 M) sont ajoutés au (–) fluorosilane, $[\alpha]_D - 34^\circ$ (0.6 g). La réaction est rapide et exothermique. Après traitement décrit ci-dessus, on isole 0.51 g d'une huile qui cristallise F. 49–56°; $[\alpha]_D - 80^\circ$.

Composé racémique F. 72–73°, IR Si–Me à 1250 cm^{-1} (intense) RMN singulet à $\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 0.33 ppm. (Trouvé: C, 83.01; H, 7.02; Si 9.93. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Si}$ calc.: C, 83.26; H, 6.94; Si, 9.72%.)

Le méthylsilane (0.32 g) obtenu à partir du (+) chlorosilane, $[\alpha]_D + 28.5^\circ$ (0.4 g) par le même procédé a $[\alpha]_D + 59^\circ$.

A partir du (–) méthoxysilane, $[\alpha]_D - 70^\circ$ (0.6 g) on isole 0.48 g de méthylsilane, F. 54–57°; $[\alpha]_D - 87^\circ$.

L'hydrogénosilane, $[\alpha]_D + 21.5^\circ$ (0.6 g) conduit au méthylsilane (0.56 g), $[\alpha]_D + 88^\circ$; F. 56–58°.

Réactions avec l'éthyllithium

Par la méthode décrite ci-dessus, l'éthyllithium (20 ml, 0.8 M) réagit avec le (+) hydrogénosilane ($\text{R}_3\text{Si}-\text{H}$) (1 g) pour donner une huile (0.92 g) qui cristallise, F. 84–86°, $[\alpha]_D + 122^\circ$. Après recristallisation dans l'hexane, F. 85–86°; $[\alpha]_D + 124^\circ$. Ethylsilane racémique obtenu de la même manière, F. 77°. IR bandes à 1210 et 1005 cm^{-1} attribuées au groupement Si–Ethyle. (Trouvé: C, 83.24; Si, 9.64; H, 7.31. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Si}$ calc.: C, 83.44; Si, 9.26; H, 7.28.)

Le (–)fluorosilane et l'éthyllithium donnent un rendement quantitatif en éthylsilane, F. 80–86°, $[\alpha]_D - 113^\circ$.

A partir du (–)méthoxysilane (0.4 g), on récupère l'éthylsilane (0.29 g), $[\alpha]_D - 110^\circ$.

Le (+)chlorosilane (0.4 g) dans 20 ml de pentane réagit rapidement avec l'éthyllithium dans l'éther pour donner l'éthylsilane, $[\alpha]_D + 30^\circ$.

Réactions avec le n-propyllithium

On agit pendant 1 h, 20 ml de n-propyllithium dans l'éther (0.8 M) et 1 g du

(+)hydrogénosilane. Après traitement usuel, on récupère 0.98 g de cristaux, F. 73–74°, $[\alpha]_D + 114^\circ$.

Le n-propylsilane racémique est obtenu de la même manière, F. 49–50°; son spectre de RMN montre un massif à $\delta 8.8$ –9.3 ppm correspondant au groupement n-propyle. (Trouvé: C, 83.21; Si, 9.07; H, 7.68. $C_{22}H_{24}Si$ calc.: C, 83.54 Si, 8.86; H, 7.59%.)

A partir du (–) fluorosilane, le n-propylsilane est obtenu quantitativement $[\alpha]_D - 109^\circ$.

Le (+) chlorosilane conduit au n-propylsilane, $[\alpha] + 71^\circ$ et celui obtenu à partir du (–) méthoxysilane a $[\alpha]_D - 107^\circ$.

Réactions avec le n-butyllithium

Le n-butyllithium dans l'éther réagit assez rapidement sur le (+)hydrogénosilane dans le même solvant. On obtient quantitativement le n-butylsilane, $[\alpha]_D + 102^\circ$ sous forme d'une huile visqueuse. Son spectre de RMN présente un large massif à $\delta 0.6$ –1.4 ppm (9 H) attribué au groupement n-butyle (Trouvé: C, 83.54; H, 7.87; Si, 8.59. $C_{23}H_{26}Si$ calc.: C, 83.63; H, 7.87; Si, 8.48%.)

Le (–)fluorosilane donne quantitativement le n-butylsilane, $[\alpha]_D - 96^\circ$

Le (+) chlorosilane conduit au n-butylsilane, $[\alpha]_D + 63^\circ$ et à partir du (–)méthoxysilane, le n-butylsilane obtenu a $[\alpha]_D - 91^\circ$.

Réactions avec le phényllithium

L'agitation du (+)hydrogénosilane et du phényllithium (0.4 M) dans l'éther pendant 1 h, suivie du traitement habituel permet d'obtenir quantitativement le phénylsilane $[\alpha]_D + 138^\circ$. Le phénylsilane racémique F. 114–115° est caractérisé par son spectre IR: bandes de Si–Ph à 1420 et 1105 cm^{-1} (intenses) (Trouvé: C, 85.54; H, 6.40; Si, 8.10. $C_{25}H_{22}Si$ calc.: C, 85.71; H, 6.30; Si, 8.0%.)

La solution de phényllithium (25 ml) et 0.3 g du (+)chlorosilane (éther) permettent d'obtenir 0.29 g de phénylsilane, $[\alpha]_D + 106^\circ$.

A partir du (–)fluorosilane, on obtient le phénylsilane, $[\alpha]_D - 119^\circ$ et le (–)méthoxysilane conduit au phénylsilane, $[\alpha]_D - 107^\circ$.

Réactions avec le vinylithium

Le vinylithium a été préparé à partir du tétravinylétain et du phényllithium d'après la méthode de D. Seyferth et M. A. Weiner²⁰.

La solution (5 ml) 0.7 M de vinylithium réagit rapidement avec le (–)fluorosilane (0.3 g) pour donner le (–) vinylsilane (0.21 g) avec $[\alpha]_D - 102^\circ$ et F. 71–72°. Le vinylsilane racémique est obtenu de la même manière F. 83–84°. Le spectre IR a les bandes à 1590, 1405, 1000 et 955 cm^{-1} caractéristiques du groupement Si–vinyle. (Trouvé: C, 83.40; H, 6.73; Si, 9.39. $C_{21}H_{20}Si$ calc.: C, 84.0; H, 6.66; Si 9.33%.)

A partir du (–)méthoxysilane (0.25 g) on obtient le vinylsilane (0.14 g) $[\alpha]_D - 98^\circ$.

Le (+) chlorosilane réagit rapidement avec le vinylithium pour donner le vinylsilane, $[\alpha]_D + 70^\circ$.

A partir du (+) hydrogénosilane, on obtient le vinylsilane, $[\alpha]_D + 102^\circ$.

Hydrogénation du vinylsilane. On agite sous pression atmosphérique d'hydrogène, pendant 5 h, 0.35 g de vinylsilane, $[\alpha]_D + 102^\circ$ dans 20 ml de cyclohexane et en

présence de 150 mg de $\text{PtO}_2/\text{SiO}_2$. La solution est ensuite filtrée et le solvant évaporé. Le résidu cristallise directement, F. 81–84°; $[\alpha]_{\text{D}} + 118^\circ$. Le produit obtenu a un spectre IR superposable à celui de l'éthylsilane.

Réactions avec l'allyllithium

L'allyllithium a été préparé à partir du diallyléther et de lithium métallique, en solvant éther tétrahydrofurane.

L'allyllithium (40 ml 0.2 M) réagit instantanément sur le fluorosilane racémique. Après traitement habituel et chromatographie sur alumine neutre, on isole 0.95 g de cristaux, F. 59°. IR : bandes à 1625 et 890 cm^{-1} correspondant au groupement allyle. RMN (CCl_4): δ 1.85 ppm (2 H) doublet avec J 8 Hz (Si- CH_2 -) et δ 4.63, 4.85, 5.65 ppm (3 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, multiplets). (Trouvé : C, 83.80; H, 7.30; Si 8.80. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Si}$ calc. : C, 84.08; H, 7.36; Si, 8.90%.)

Dans les mêmes conditions, le (–)fluorosilane donne le (–) allylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} - 90^\circ$.

L'allylsilane obtenu à partir du (–) méthoxysilane a $[\alpha]_{\text{D}} - 94^\circ$ et F. 46–49°. Après recristallisation dans l'hexane, $[\alpha]_{\text{D}} - 100^\circ$ et F. 48–49°.

Le (+)chlorosilane conduit à l'allylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} - 72^\circ$ et celui provenant de l'hydrogénosilane se caractérise par $[\alpha]_{\text{D}} + 69^\circ$.

Réactions avec le benzylolithium

Le benzylolithium a été préparé à partir du dibenzyléther et de lithium métallique, dans l'éther. Il réagit instantanément sur le fluorosilane racémique. Le benzylsilane obtenu, F. 93–94° est recristallisé dans l'hexane, F. 103–105°. I.R. : bande intense à 1600 cm^{-1} attribuable au noyau aromatique du benzyle. RMN (CCl_4): singulet δ (Si- CH_2 -Ph) 2.40 ppm. (Trouvé : C, 85.77; H, 6.75; Si, 7.81. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Si}$ calc. : C, 85.71; H, 6.60; Si, 7.69%.)

Le (–)fluorosilane conduit au (–) benzylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} - 37^\circ$ celui provenant du (+) chlorosilane a $[\alpha]_{\text{D}} - 94^\circ$.

Le (–)méthoxy- et le (+)hydrogénosilane réagissent également vite avec le benzylolithium; le benzylsilane obtenu a respectivement $[\alpha]_{\text{D}} - 50^\circ$ et $[\alpha]_{\text{D}} + 88^\circ$.

Réactions avec le crotyllithium($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$)

Le crotyllithium a été préparé à partir du phénylcrotyléther et du lithium métallique dans un mélange d'éther et de THF à -10° .

La solution (20 ml) rouge de crotyllithium est agitée avec le méthoxysilane racémique (1 g) pendant 1 h. Après le traitement habituel, on isole 0.89 g d'une huile ayant les caractéristiques suivantes : IR ; bande faible à 1640 cm^{-1} et intense à 960 cm^{-1} RMN ; (CCl_4) multiplet à δ 5.1 ppm (2 H) montrant la seule présence de la structure linéaire ($\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$). (Trouvé : C, 83.92; H, 7.26; Si, 8.35. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Si}$ calc. : C, 84.08; H, 7.32; Si, 8.54%.)

Le même produit linéaire est obtenu à partir du (–) méthoxysilane, $[\alpha]_{\text{D}} 3.5^\circ$.

A partir du (–) fluorosilane, on obtient quantitativement le crotylsilane linéaire $[\alpha]_{\text{D}} - 3.5^\circ$.

A partir du (+)chlorosilane, on obtient rapidement le crotylsilane linéaire $[\alpha]_{\text{D}} - 50^\circ$.

Après agitation du crotyllithium avec le (+)hydrogénosilane pendant 1 h on isole le crotylsilane linéaire, $[\alpha]_{\text{D}} + 3.4^\circ$.

Réactions avec le benzhydryllithium

Le benzhydryllithium a été préparé à partir du diphénylméthane et du *n*-butyllithium dans l'éther éthylique. La solution (25 ml) de benzhydryllithium (0.5 M) et le méthoxysilane racémique (1.5 g) dans 30 ml d'éther sont agités au reflux du solvant pendant 24 h. Après traitement habituel, on isole une huile (1.2 g) qui cristallise, F. 136–137°. Le spectre IR montre les bandes à 1595 et 695 cm^{-1} attribuables au groupe-ment benzhydryle. RMN (CDCl_3): singulet $\delta(\text{Si}-\text{CH}-(\text{Ph})_2)$ 3.93 ppm. (Trouvé: C, 87.65; H, 6.40; Si, 6.34. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Si}$ calc.: C, 87.27; H, 6.36; Si, 6.36%). Avec le (–)méthoxysilane, le produit obtenu a $[\alpha]_{\text{D}} + 5.70^\circ$.

La réaction du benzhydryllithium avec le (–)fluorosilane donne le benzhydrylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} + 40^\circ$. Du benzhydryllithium (20 ml) et 0.5 g du (+)chlorosilane dans le benzène (10 ml) sont agités pendant 4 h à la température ambiante. On isole 0.15 g de benzhydrylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} - 40^\circ$.

La réaction du (+)hydrogénosilane (0.9 g) avec le benzhydryllithium est très lente. Après traitement habituel du mélange chauffé deux jours au reflux du solvant, on isole 0.055 g de benzhydrylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} + 60^\circ$.

Réactions avec les organolithiens en présence de TMED

Description d'une expérience

A 50 ml d'une solution 0.55 M d'allyllithium, on ajoute 0.055 mmole de TMED (5.80 g) dans 50 ml d'éther. On agite le mélange pendant une heure à la température ambiante. Des portions de 20 ml d'organolithien sont alors ajoutées aux différents silanes et les réactions sont très rapides. Les résultats sont groupés dans le Tableau 1.

Réactions avec l'éthylsodium

L'éthylsodium a été préparé selon Gilman²¹⁻²² à partir du diéthylmercure (11 g) et de sodium dans un mélange d'hexane et de toluène 50/50 (100 ml).

A partir du (–) fluorosilane dans l'éther (10 ml), on ajoute 20 ml de la suspension d'éthylsodium. La réaction est immédiate. On isole 0,18 g d'éthylsilane $[\alpha]_{\text{D}} - 107^\circ$.

L'éthylsilane provenant du (–) méthoxysilane a $[\alpha]_{\text{D}} - 80^\circ$.

Après agitation, pendant une nuit, d'éthylsodium (20 mg) et du (+) hydrogénosilane (0.25 g), on isole l'éthylsilane avec $[\alpha]_{\text{D}} + 103^\circ$.

A partir du (+) chlorosilane dans l'hexane, on obtient l'éthylsilane avec $[\alpha]_{\text{D}} + 90^\circ$.

Réactions avec le *n*-butylsodium

Le *n*-butylsodium a été préparé à partir du di-*n*-butylmercure (9.43 g) et de sodium en fil, dans l'hexane (100 ml)²¹. Le mode opératoire est le même que pour l'éthylsodium; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Réactions avec le phénylsodium

Le réactif a été préparé à partir de chlorobenzène et de sodium en fil dans l'hexane (100 ml); le mélange étant agité à 60° pendant 3 h.

Un mélange du (–) fluorosilane (0.25 g) dans l'hexane (20 ml) et de phénylsodium (20 ml) est agité pendant 3 h. Le traitement usuel permet d'obtenir le phénylsilane (0.15 g) $[\alpha]_{\text{D}} - 43^\circ$ et pour le chlorosilane, le produit obtenu a $[\alpha]_{\text{D}} + 34^\circ$.

La réaction du (+) hydrogénosilane avec le phénylsodium conduit au phénylsilane, $[\alpha]_{\text{D}} + 80^\circ$.

Réactions avec le benzylsodium

Le benzylsodium a été obtenu à partir du dibenzylmercure (8 g, F. 111–112°) et de sodium en fil dans le benzène (100 ml).

Le benzylsodium (20 ml) réagit rapidement avec le (–) fluorosilane (0.25 g) dans l'éther éthylique (10 ml). Le produit obtenu a un spectre IR superposable à celui du benzylsilane et $[\alpha]_D - 78^\circ$. Le (–) méthoxysilane, le (+) chlorosilane et le (+) hydrogénéosilane conduisent respectivement aux benzylsilanes avec $[\alpha]_D - 20$, -90 , $+89^\circ$.

Réactions avec l'allylsodium

L'allylsodium a été préparé à partir du diallylmercure et du sodium dans l'hexane²³.

L'allylsodium (20 ml) et le (–) fluorosilane (0.25 g) conduisent rapidement à l'allylsilane $[\alpha]_D - 77^\circ$. A partir du (–) méthoxysilane, du (+) chlorosilane et du (+) hydrogénéosilane, les allylsilanes obtenus ont respectivement $[\alpha]_D - 88$, -88 et $+93^\circ$.

Hydrogénation du (+) R₃Si-allyle. Le (+) allylsilane, $[\alpha]_D + 95^\circ$ (0.51 g) dans 5 ml de cyclohexane est agité sous pression atmosphérique d'hydrogène, en présence de 0.1 g de PtO₂/SiO₂, pendant 20 min. La solution est ensuite filtrée et le solvant évaporé. Le produit cristallise directement F. 72–73°, $[\alpha]_D + 107^\circ$ et son spectre IR est superposable à celui du n-propylsilane.

Hydrogénation du (–) crotylsilane. Par la même méthode que celle décrite ci-dessus pour l'allylsilane le (–) R₃Si-CH₂-CH=CH-CH₃, $[\alpha]_D - 84^\circ$ donne un produit dont le spectre IR est superposable à celui du n-butylsilane et avec $[\alpha]_D - 82^\circ$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. EABORN, *Organo Silicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 2 V. BAZANT ET V. CHVALOVSKY, *Organo Silicon Compounds*, Academic Press, New-York, 1965.
- 3 L. H. SOMMER, W. D. KORTE AND 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 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Chem. Commun.*, (1967) 1297; *Chem. Commun.*, (1968) 1373.
- 6 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Tetrahedron Lett.*, 50 (1968) 5197.
- 7 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3491.
- 8 R. CORRIU ET G. LANNEAU, *Tetrahedron Lett.*, 2 (1970) 165.
- 9 R. CORRIU, G. LANNEAU ET G. ROYO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 458; et résultats non publiés.
- 10 J. JACQUES ET C. FOUQUEY, *Tetrahedron*, 23 (1967) 4009.
- 11 R. CORRIU ET J. MASSÉ, *Chem. Commun.*, (1969) 589; *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 321; *Tetrahedron*, 26 (1970) 5123.
- 12 J. J. EISCH ET A. M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 13 G. G. EBERHARDT ET W. A. BUTTE, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2928.
- 14 H. E. ZIEGER ET E. M. LASKI, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3801.
- 15 A. G. BROOK ET W. W. LIMBURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 832.
- 16 O. A. REUTOV ET I. P. BELETSKAYA, *Reaction mechanisms of Organometallic Compounds*, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1968, p. 14.
- 17 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER, K. W. MICHAEL ET N. C. LLOYD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 857.
- 18 R. CORRIU, M. LEARD ET J. MASSÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2555.
- 19 L. H. SOMMER AND P. G. RODEWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3848.
- 20 D. SEYFERTH AND M. A. WEINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3583.
- 21 H. GILLMAN AND R. V. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1935) 1121.
- 22 H. GILMAN, H. A. PACEWITZ AND O. BAINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1514.
- 23 A. E. BORISOV, I. S. SAVEL'EVA AND S. R. SERDYNK, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 5 (1965) 924.