

REACTIONS D'ORGANOSILANES CATALYSEES PAR DES COMPLEXES DU RHODIUM; SYNTHESE D'ORGANOSILANES POLYFONCTIONNELS

R.J.P. CORRIU* et J.J.E. MOREAU

Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex (France)

(Reçu le 7 juillet 1976)

Summary

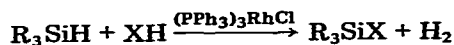
The alcoholysis of trihydrosilanes catalysed by rhodium complexes led to a mixture of alkoxy silanes. Prochiral monoalkoxydihydrosilanes obtained with sterically hindered alkoxy groups, were converted to trifunctional organosilanes. The possibility of obtaining optically active compounds using asymmetric synthesis was investigated with racemic compounds. α -Naphthyl(mesitylisopropylmethoxy)piperidinosilane could be obtained with a 36% optical yield. However the substitution of the piperidinyl group occurred with racemisation.

Résumé

Les réactions d'alcoolyse de trihydrogénosilanes catalysées par des complexes du rhodium conduisent à des mélanges d'alcoxy silanes. Les monoalcoxydihydrogénosilanes prochiraux ont pu être obtenus avec des groupements alcoxy encombrés. A partir de ces composés quelques organosilanes trifonctionnels ont pu être obtenus. La possibilité de préparer ces composés optiquement actifs par synthèse asymétrique a été étudiée sur les modèles racémiques. L' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)pipéridinosilane peut être obtenu avec un rendement optique de 36%. Toutefois, les réactions de substitution du groupement pipéridinyl s'accompagnent de racémisation.

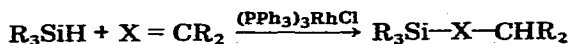
Introduction

L'activation des organosilanes par les complexes du rhodium, mise en évidence dans les réactions d'hydrosilylation des oléfines [1-3], a été ensuite développée simultanément par plusieurs équipes. Les réactions avec les composés à hydrogène mobile ont été étudiées [4-7]:



(XH = ROH, R₂NH, RSH)

Elles représentent une méthode intéressante de synthèse d'organosilanes bi-fonctionnels [8]. Les hydrogénosilanes peuvent également être additionnés sur les doubles liaisons des cétones [4,9-11] ou des imines [12,13] en présence du même catalyseur:



(R₂C=X = R₂C=O, R₂C=NR)

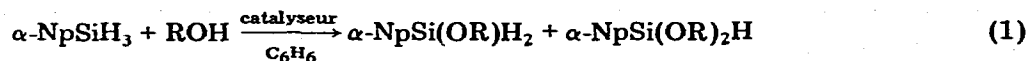
Les applications synthétiques de ces réactions en chimie organique [14] ont été développées. En particulier, des synthèses asymétriques d'alcools [10,15-17] et d'amines [18] ont pu être réalisées en utilisant des catalyseurs chiraux. Nous avons pour notre part montré l'intérêt de ces méthodes pour la synthèse de dérivés siliciés fonctionnels [8] et pour la synthèse asymétrique au niveau de l'atome de silicium [19].

Nous voulons reporter ici les possibilités offertes par les organosilanes activés par les complexes du rhodium pour la synthèse de dérivés siliciés polyfonctionnels. Nous avons déjà souligné l'intérêt de ce type de composé souvent d'un accès difficile. Par ailleurs, les exemples de synthèse asymétrique que nous avons donnés pouvaient permettre d'accéder à des composés optiquement actifs.

Résultats expérimentaux et discussion

Activation des trihydrogénosilanes

Dans le but d'atteindre les alcoxydihydrogénosilanes, nous avons étudié les réactions d'alcoolyse de l' α -naphtylsilane (éq. 1)

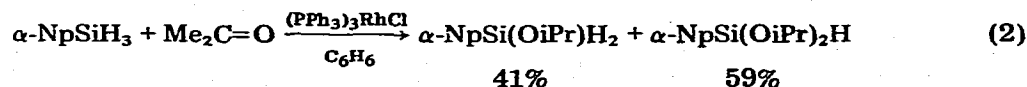


(catalyseur = (PPh₃)₃RhCl, [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂, [P(C₆H₁₁)₃]₂RhCl)

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Nous observons dans tous les cas la formation prédominante du dialcoxysilane. Par contre, la formation de trialcoxysilane n'a jamais été détectée. L'isopropanol plus encombré conduit à un pourcentage plus élevé de monoalcoxysilane. Aucune variation significative, ne peut être notée en fonction du catalyseur.

L'hydrosilylation de l'acétone, nous a conduit à des résultats similaires (éq. 2):



Par contre la réaction d'aminolyse catalytique [6], conduit quantitativement au dérivé monosubstitué (éq. 3).

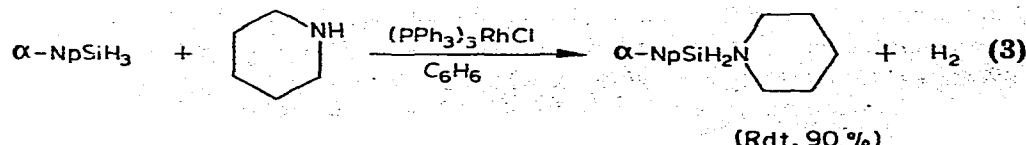
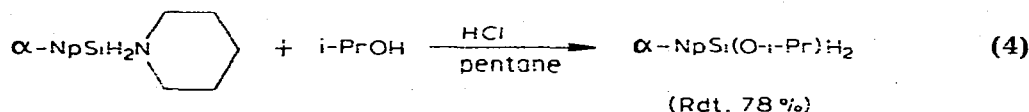


TABLEAU 1
ALCOOLYSE DE L' α -NAPHTYLSILANE^a

ROH	[ROH]/[α NpSiH ₃] ^b	Catalyseur	α -NpSi(OR)H ₂ (%)	α -NpSi(OR) ₂ H (%)
MeOH	1/1 ^c	(PPh ₃) ₃ RhCl	16	84
i-PrOH	1/1 ^d	(PPh ₃) ₃ RhCl	46	54
i-PrOH	1/1 ^d	[(C ₈ H ₁₄) ₂ RhCl] ₂	39	61
i-PrOH	1/1 ^d	[P(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂ RhCl ^e	36	64
MeOH	2/1	(PPh ₃) ₃ RhCl	0	100
i-PrOH	2/1	(PPh ₃) ₃ RhCl	0	100

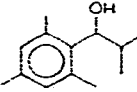
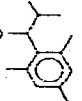
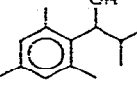
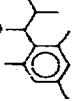
^a Solvant benzène, catalyseur: 10⁻³ mole par mole d' α -naphtylsilane. ^b α -Np = α -naphtyl. ^c En fin de réaction, il reste 45% d' α -naphtylsilane n'ayant pas réagi. ^d En fin de réaction, il reste 34% d' α -naphtylsilane n'ayant pas réagi. ^e Préparé par réaction de P(C₆H₁₁)₃ avec [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂; C₆H₁₁ = cyclohexyle, C₈H₁₄ = cyclooctène.

L'obtention d'un alcooxysilane peut ensuite être envisagée par substitution du groupement amino [23] (éq. 4):



La présence d'acide chlorhydrique qui accélère la réaction est dans ce cas indispensable pour limiter la formation d' α -naphtyldi-isopropoxyxilane. Ce dernier provient probablement d'une alcoolyse concurrente de l' α -naphtylisopropoxyxilane catalysée par la pipéridine libérée [20]. Toutefois, dans le cas de l'éthanol la formation d' α -naphtyléthoxyxilane n'est que de 35%. Cette méthode ne semble donc pas pouvoir être généralisée aux alcools peu encombrés.

TABLEAU 2
ALCOOLYSE DE TRIHYDROGENOSILANE CATALYSEE PAR (PPh₃)₃RhCl^a

RSiH ₃ ^b	R'OH	Catalyseur	RSi(OR')H ₂	Rdt. ^c (%)
α -NpSiH ₃	(±)-PhCHOHMe	(PPh ₃) ₃ RhCl	α -NpSi(OCHMePh)H ₂	21
PhSiH ₃	(-)-Menthol	(PPh ₃) ₃ RhCl	PhSi(OMenthyl)H ₂	25
α -NpSiH ₃	(-)-Menthol	(PPh ₃) ₃ RhCl	α -NpSi(OMenthyl)H ₂	65
PhSiH ₃	(±) 	(PPh ₃) ₃ RhCl	PhSi(O- )H ₂	49
α -NpSiH ₃	(±) 	(PPh ₃) ₃ RhCl	α -NpSi(O- )H ₂	89 ^d

^a Solvant benzène, catalyseur: 10⁻³ mole par mole de réactifs. ^b α -Np = α -naphtyl. ^c Rendement en monoalcooxysilane isolé. ^d Dans ce cas nous n'avons pas détecté la formation de dialcooxysilane.

En vue de préparer des organosilanes asymétriques, nous avons envisagé la réaction d'alcoolyse par des alcools encombrés dédoublables. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.

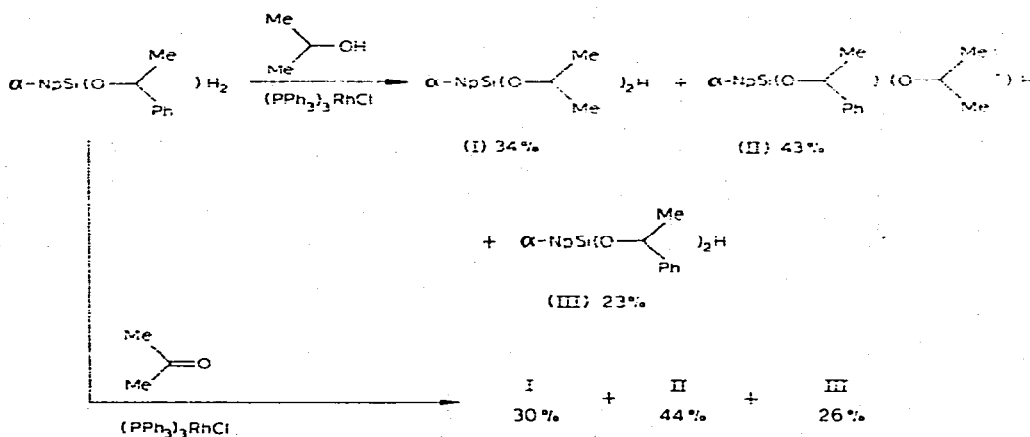
La formation du dérivé monoalcoylé est d'autant plus importante que l'organosilane et l'alcool sont encombrés. Seule l'alcoolyse de l' α -naphtylsilane par le mésitylisopropylcarbinol conduit quantitativement au produit monosubstitué.

Préparation d'organosilanes trifonctionnels

Dans le but de préparer des organosilanes asymétriques bifonctionnels, nous avons envisagé les réactions des alcooxysilanes prochiraux: $R(R'O)SiH_2$. Ces derniers devaient permettre d'effectuer une synthèse asymétrique au niveau de l'atome de Si.

La réaction de l'isopropanol ou de l'acétone sur l' α -naphtyl(phényl-1)éthoxysilane catalysée par le chlorotris(triphénylphosphine)rhodium nous a conduit à des mélanges de dialcooxysilanes I, II et III (Schéma 1).

SCHEMA 1



Le mélange obtenu résulte probablement d'une réaction de redistribution des produits formés catalysée par $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$. Une telle réaction a déjà pu être mise en évidence dans le cas de chlorosilanes [3].

Toutefois, les réactions d'organosilanes plus encombrés nous ont permis d'isoler les dialcooxysilanes dissymétriques avec de bons rendements. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Aucune réaction de redistribution n'a été observée dans les réactions des (mesitylisopropylméthoxy)silanes. Les deux dialcooxysilanes dissymétriques diastéréoisomères sont formés en quantités voisines. Les proportions relatives de ces deux diastéréoisomères reflètent le rendement optique qui peut être obtenu si le groupement mesitylisopropylméthoxy est chiral [21]. Ces rendements optiques sont très faibles et ne permettent pas d'envisager la préparation des composés par synthèse asymétrique.

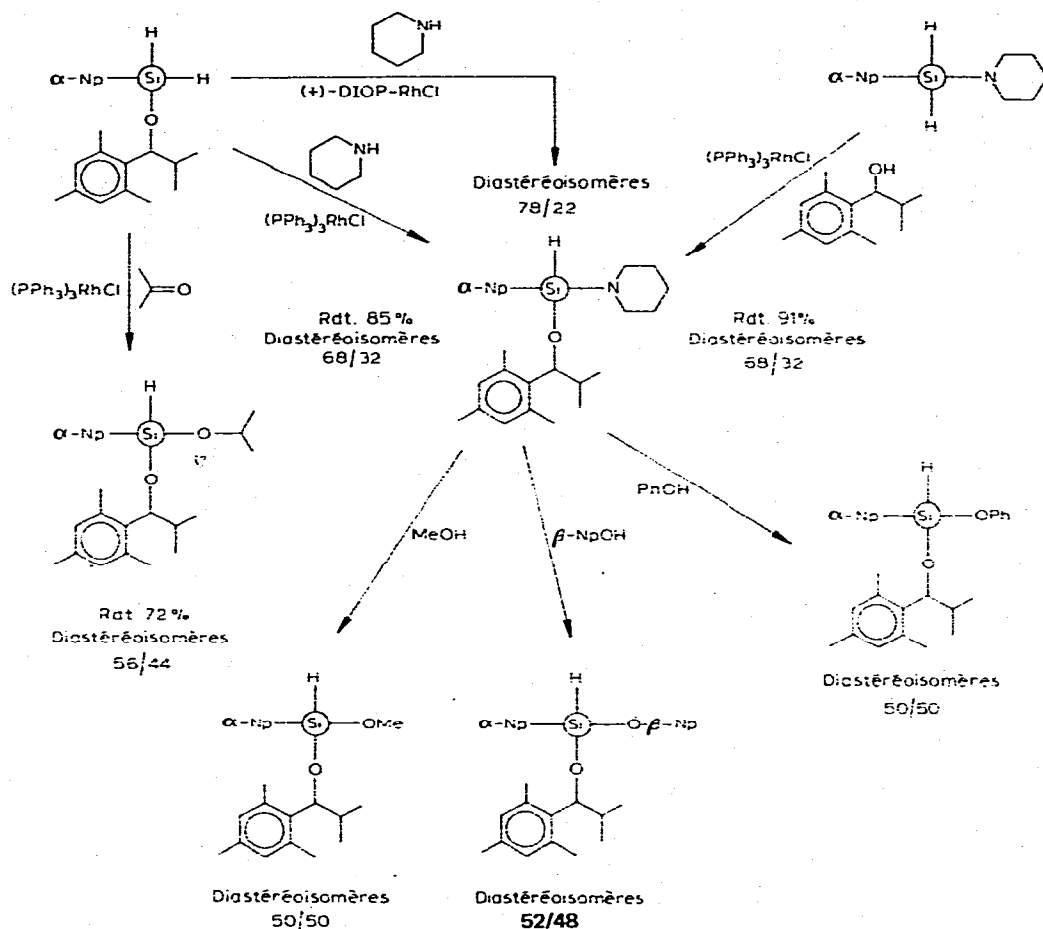
La synthèse d'autres organosilanes trifonctionnels a pu être effectuée. Les réactions sont résumées dans le Schéma 2.

TABLEAU 3
ALCOOLYSE D'ALCOXYDIHYDROGENOSILANES ^a

R'(R'O)SiH ₂ ^b	R'OH ^b	Catalyseur	R'(R'O)(R''O)SiH	RdL ^c (%)	Rapport des diastéréoisomères ^d	Rdt. optique ^e (%)
Ph(Menthylo)SiH ₂	β-NPOH	(PPh ₃) ₃ RhCl	Ph(Menthylo)(β-NpO)SiH	50	/	
α-Np(Menthylo)SiH ₂	MeOH	(PPh ₃) ₃ RhCl	α-Np(Menthylo)(MeO)SiH	52	/	
Ph(Mes- <i>i</i> -PrCHO)SiH ₂	β-NPOH	(PPh ₃) ₃ RhCl	Ph(Mes- <i>i</i> -PrCHO)(β-NpO)SiH	72	57/43	14
α-Np(Mes- <i>i</i> -PrCHO)SiH ₂	β-NPOH	(PPh ₃) ₃ RhCl	α-Np(Mes- <i>i</i> -PrCHO)(β-NpO)SiH	70	55/45	10
α-Np(Mes- <i>i</i> -PrCHO)SiH ₂	PhOH	(PPh ₃) ₃ RhCl	α-Np(Mes- <i>i</i> -PrCHO)(PhO)SiH	70	54/46	8
α-Np(Mes- <i>i</i> -PrCHO)SiH ₂	MeOH	(PPh ₃) ₃ RhCl	α-Np(Mes- <i>i</i> -PrCHO)(MeO)SiH	89	50/50	0

^a Solvant benzène, catalyseur: 10⁻³ mole par mole de réactifs. ^b α-Np = α-naphtyl, β-Np = β-naphtyl, (Mes-*i*-PrCHO) = mesitylisopropyliméthoxy. ^c Rendement en produit isolé par distillation. ^d Déterminé par RMN. ^e Rendement optique qui serait obtenu si l'on avait utilisé un (métyl)isopropylloxyméthoxy)allane chiral [21]. / Diastéréoisomères non discernables en RMN.

SCHEMA 2



L'hydrosilylation de l'acétone par l' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)silane catalysée par (PPh₃)₃RhCl conduit aux isopropoxyloxysilanes diastéréoisomères correspondants dans un rapport 56/44.

Nous avons également envisagé l'aminolyse du même organosilane prochiral. La réaction de la pipéridine catalysée par (PPh₃)₃RhCl permet d'obtenir les α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)pipéridinosilanes diastéréoisomères dans un rapport 68/32. Ceci correspond à un rendement optique de 36% pour la réaction de l'organosilane optiquement actif correspondant [21]. Le même rapport de diastéréoisomères est obtenu par alcoolyse de l' α -naphthylpipéridinosilane. Ceci semble bien indiquer que la formation du produit correspond d'abord à la substitution du radical pipéridinyle par le mésitylisopropylcarbinol puis à la réaction de la pipéridine libérée sur le dihydrogénéosilane formé.

La possibilité d'obtenir un rendement optique de 36% nous a amené à étudier l'aminolyse en présence d'un catalyseur chiral. La réaction de la pipéridine cata-

lysée par le [(+)-DIOP]RhCl [22], conduit à un rapport des diastéréoisomères de 78/22.

Dans le but d'obtenir les dialcoxysilanes précédents (cf. Tableau 3), nous avons fait réagir le méthanol, le phénol et le α -naphthol sur le mélange (68/32) des α -naphthyl(mésitylisopropylméthoxy)pipéridinosilanes [23]. Malheureusement les alcoxysilanes diastéréoisomères sont obtenus en pourcentages identiques indiquant que la substitution du groupement pipéridinyl a lieu avec racémisation.

Nous avons envisagé également la préparation de l' α -naphthyl(mésitylisopropylméthoxy)chlorosilane par chloration de l' α -naphthyl(mésitylisopropylméthoxy)silane. La préparation de l' α -naphthyl(mésitylisopropylméthoxy)thiophénosilane par réaction du thiophénol d'une part sur le dihydrogénosilane en présence de $(PPh_3)_3RhCl$ et d'autre part sur le pipéridinosilane, a été étudiée. L'obtention de ces diastéréoisomères (50/50) est nettement montrée par les spectres RMN des mélanges obtenus. Nous n'avons toutefois pas été en mesure d'isoler des échantillons purs.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous une atmosphère d'azote sec. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian A 60 et T 60 dans le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques δ sont notés en ppm par rapport au TMS. À côté des δ , nous indiquons le nombre de protons (nH) correspondant au signal et la nature de ce dernier (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet). Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 257. Les analyses chromatographiques ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Girdel 75FH2 équipé d'une colonne capillaire d'OV 17 de 20 m de long et de 0.5 mm de diamètre. Le gaz vecteur est l'azote et l'appareil est muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

(1) Alcoolyse de l' α -naphthylsilane

Méthanol et $(PPh_3)_3RhCl$: À une solution contenant 9.25×10^{-3} g (10^{-5} mol) de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium [24] dans 5 ml de benzène anhydre dégazé, on ajoute 0.32 g (10^{-2} mol) de méthanol dilué avec 5 ml de benzène. L' α -naphthylsilane (1.58 g, 10^{-2} mol) dissous dans 5 ml de benzène est ajouté en dernier. Le mélange est agité jusqu'à la fin du dégagement gazeux (15 min). Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu dilué avec 2 ml de pentane. Après filtration (élimination d'une partie du catalyseur), le filtrat est analysé en chromatographie en phase gazeuse. Les produits sont identifiés par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons authentiques. Les résultats sont confirmés par analyse du spectre RMN du mélange. α -Naphthylsilane, 45%; α -naphthylméthoxysilane, 9%; α -naphthyl diméthoxysilane, 46%.

Isopropanol et $(PPh_3)_3RhCl$: En procédant comme précédemment avec 0.60 g (10^{-2} mol) d'isopropanol on obtient: α -naphthylsilane, 33%; α -naphthylisopropoxy-silane, 31%; α -naphthyl diisopropoxy-silane, 36%.

Isopropanol et $[(C_3H_5)_2RhCl]_2$: La réaction précédente catalysée par 3.9×10^{-3} g de dichlorotétrakis(cyclooctènedirhodium) (préparé selon [25]) conduit à: α -naphthylsilane, 34%; α -naphthylisopropoxy-silane, 26%; α -naphthyl diisopropoxy-silane, 40%.

Isopropanol et $[P(C_6H_{11})_3]_2RhCl$: En utilisant un catalyseur préparé en mélangeant 0.5×10^{-5} mol de dichlorotétrakis(cyclooctènedirhodium) et 10^{-5} mol de tricyclohexylphosphine dans 5 ml de benzène anhydre dégazé, on obtient: α -naphtylsilane, 34%; α -naphtylisopropoxyloxysilane, 24%, α -naphtyldiisopropoxyloxysilane, 42%.

Préparation de l' α -naphtyldiméthoxysilane: A une solution, contenant 18.5×10^{-3} g (2×10^{-5} mol) de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium dans 20 ml de benzène anhydre dégazé, on ajoute 1.28 g (4×10^{-2} mol) de méthanol dilué avec 20 ml de benzène. 6.32 g (4×10^{-2} mol) d' α -naphtylsilane en solution dans 20 ml de benzène sont ensuite ajoutés à la seringue. Dès la fin du dégagement gazeux le solvant est évaporé sous vide et le résidu est distillé. On isole 7.76 g (rdt. 89%) d' α -naphtyldiméthoxysilane; Eb. $95^\circ C/0.2$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 5.15 (1H, s), 3.5 (6H, s). IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2140. Analyse trouvée: C, 66.86; H, 6.39; Si, 12.83. $C_{12}H_{14}SiO_2$ calc.: C, 66.02; H, 6.46; Si, 12.86%.

Préparation de l' α -naphtyldiisopropoxyloxysilane: La méthode précédente avec 2.40 g (4×10^{-2} mol) d'isopropanol conduit à 9.95 g (rdt. 91%) d' α -naphtyldiisopropoxyloxysilane; Eb. $110^\circ C/0.2$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 5.2 (1H, s), 4.15 (2H, m), 1.15 (12H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2140. Analyse trouvée: C, 70.31; H, 8.02; Si, 10.65. $C_{16}H_{22}SiO_2$ calc.: C, 70.03; H, 8.08; Si, 10.23%.

(2) Hydrosilylation de l'acétone

La méthode est la même que pour la méthanolyse (voir 1) en utilisant 0.58 g (10^{-2} mol) d'acétone. L'analyse du mélange donne: α -naphtylsilane 37%, α -naphtylisopropoxyloxysilane 26%, α -naphtyldiisopropoxyloxysilane 37%.

(3) Préparation de l' α -naphtylpipéridinosilane

A une solution contenant 18.5×10^{-3} g (2×10^{-5} mol) de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium dans 20 ml de benzène anhydre. On ajoute 5.95 g (7×10^{-2} mol) de pipéridine diluée avec 10 ml de benzène. L' α -naphtylsilane (11.06 g, 7×10^{-2} mol) en solution dans 20 ml de benzène est ensuite ajouté en 10 min. Le mélange est agité 1 h à la température ambiante puis 4 h au reflux du solvant. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu distillé sous azote. On recueille 15.2 g d' α -naphtylpipéridinosilane (rdt. 90%), Eb. $130-140^\circ C/0.2$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 5.1 (2H, s), 2.9 (4H, m), 1.45 (6H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2140. Analyse trouvée: C, 74.48; H, 7.92; Si, 12.02. $C_{15}H_{19}SiN$ calc.: C, 74.63; H, 7.93; Si, 11.63%.

(4) Préparation de l' α -naphtylisopropoxyloxysilane

1.68 g (2.8×10^{-2} mol) d'isopropanol sont ajoutés à 50 ml d'une solution saturée d'HCl dans le pentane anhydre. On ajoute alors 6.75 g (2.8×10^{-2} mol) d' α -naphtylpipéridinosilane dissous dans 50 ml de pentane en 10 min et le mélange est vigoureusement agité pendant 15 min. Après élimination du précipité le filtrat est concentré sous vide. L'huile résiduelle donne après distillation 4.75 g d' α -naphtylisopropoxyloxysilane (rdt. 78%), $95^\circ C/0.2$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 5.3 (2H, s), 4.1 (1H, m), 1.1 (6H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2140. Analyse trouvée: C, 71.48; H, 7.52; Si, 12.74. $C_{13}H_{16}SiO$ calc.: C, 72.17; H, 7.45; Si, 12.98%.

(5) Préparation de monoalcoxydihydrogénosilanes

La méthode est identique à celle décrite pour la méthanolyse (voir 1), les produits sont isolés par distillation.

α-Naphtyl(phényl-1-éthoxy)silane: Eb. 120–130°C/0.1 mmHg. Rdt. 21%. RMN (δ , ppm): 7.6 (12H, m), 5.25 (2H, s), 4.8 (1H, q), 1.4 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$: 2130. Analyse trouvé: C, 77.51; H, 6.47; Si, 10.02. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{SiO}$ calc.: C, 77.65; H, 6.52; Si, 10.09%.

Phénylmenthoxy-silane: Eb. 110°C/0.1 mmHg Rdt. 25%. RMN (δ , ppm): 7.5 (5H, m), 5.1 (2H, s), 3.5 (1H, m), 1.5 (18H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. Analyse trouvé: C, 72.70; H, 9.95. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{SiO}$ calc.: C, 73.22; H, 9.99%.

α-Naphtylmenthoxy-silane: Eb. 160°C/0.2 mmHg. Rdt. 65%. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 5.3 (2H, s), 3.5 (1H, m), 1.5 (18H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 75.92; H, 8.99; Si, 8.68. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{SiO}$ calc.: C, 76.86; H, 9.03; Si, 8.99%.

Phényl(mesitylisopropylméthoxy)silane: Eb. 130°C/0.2 mmHg. Rdt. 49%. RMN (δ , ppm): 7.4 (5H, m), 6.7 (2H, s), 4.9 (2H, s), 4.7 (1H, d), 2.2 (10H, m), 1.1 (3H, d), 0.6 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. Analyse trouvé: C, 76.55; H, 8.54. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{SiO}$ calc.: C, 76.45; H, 8.48%.

α-Naphtyl(mesitylisopropylméthoxy)silane: Eb. 160/0.1 mmHg. Rdt. 89%. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 6.6 (2H, s), 5.1 (2H, s), 4.6 (1H, d), 2.2 (10H, m), 1.1 (3H, d), 0.6 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. Analyse trouvé: C, 78.93; H, 8.07; Si, 7.95. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{SiO}$ calc.: C, 79.26; H, 8.10; Si, 8.06%.

(6) Réaction de redistribution

La réaction de l'isopropanol sur l' α -naphtyl(phényl-1-éthoxy)silane est effectuée selon le procédé décrit dans 1. L'identification des produits est faite par chromatographie en phase gazeuse. La réaction d'hydrosilylation de l'acétone est faite dans les mêmes conditions. Les pourcentages relatifs des produits obtenus ont été donnés précédemment (cf. Schéma 1).

(7) Alcoolyse de monoalcoxydihydrogénosilanes

Ces réactions d'alcoolyse sont effectuées comme pour celles des trihydrogénosilanes. Les produits sont isolés par distillation du produit brut de réaction.

Phényl- β -naphtyloxymenthoxy-silane: Eb. 165°C/0.1 mmHg. Rdt. 50%. RMN (δ , ppm): 7.6 (12H, m), 5.4 (1H, s), 3.7 (1H, m), 1.5 (18H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 76.85; H, 8.04. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{SiO}_2$ calc.: C, 77.18; H, 7.97%.

α-Naphtylméthoxymenthoxy-silane: Eb. 190°C/0.2 mmHg. Rdt. 52%. RMN (δ , ppm): 7.7 (7H, m), 5.25 (1H, s), 3.7 (1H, m), 3.5 (3H, s), 1.5 (18H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 74.10; H, 8.89; Si, 9.20. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{SiO}_2$ calc.: C, 73.63; H, 8.83; Si, 9.34%.

Phényl- β -naphtyloxy(mesitylisopropylméthoxy)silane: Eb. 165°C/0.1 mmHg. Rdt. 72%. RMN (δ , ppm): 7.4 (14H, m), 5.2 (0.43H, s), 5.05 (0.57 H, s), 4.9 (1H, d), 2.2 (10H, m), 1.1 (3H, 2d), 0.6 (3H, 2d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse trouvé: C, 79.01; H, 7.34; Si, 5.87. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{SiO}_2$ calc.: C, 79.04; H, 7.32; Si, 6.37%.

α-Naphtyl- β -naphtyloxy(mesitylisopropylméthoxy)silane: Eb. 185–190°C/0.1 mmHg. Rdt. 70%. RMN (δ , ppm): 7.5 (16H, m), 5.55 (0.55H, s), 5.45 (0.45H,

s), 4.9 (1H, 2d), 2.2 (10H, m), 1.1 (3H, d), 0.55 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse trouvé: C, 80.94; H, 6.95; Si, 5.64. $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{SiO}_2$ calc.: C, 80.77; H, 6.98; Si, 5.72%.

α -Naphthylphenoxy(mesitylisopropylméthoxy)silane: Eb. $180^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. Rdt 70%. RMN (δ , ppm), 7.4 (14H, m), 5.4 (0.55H, s), 5.3 (0.45H, s), 4.9 (1H, d), 2.1 (10H, m), 1.1 (3H, d), 0.6 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse trouvé: C, 79.23; H, 7.27; Si, 6.21. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{SiO}_2$ calc.: C, 79.04; H, 7.32; Si, 6.37%.

α -Naphthylméthoxy(mesitylisopropylméthoxy)silane: Eb. $170^\circ\text{C}/0.2$ mmHg. Rdt. 89%. RMN (δ , ppm), 7.5 (7H, m), 6.7 (2H, s), 5.1 (0.5H, s), 5.0 (0.5H, s), 4.8 (1H, d), 3.4 (1.5H, s), 3.15 (1.5H, s), 2.1 (10H, m), 1.1 (3H, d), 0.6 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse trouvé: C, 75.99; H, 7.97. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{SiO}_2$ calc.: C, 76.14; H, 7.99%.

(8) Préparation d'organosilanes trifonctionnels

α -Naphthylisopropoxy(mesitylisopropylméthoxy)silane: L'hydrosilylation de l'acétone par l' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)silane conduite comme dans 2 permet d'isoler le produit attendu. Eb. $170^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. Rdt. 72%. RMN (δ , ppm): 7.6 (7H, m), 6.7 (2H, s), 5.15 (0.44 H, s), 5.05 (0.56H, s), 4.9 (1H, d), 4.1 (1H, m), 2.2 (10H, m), 1.1 (9H, m), 0.6 (3H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse trouvé: C, 76.96; H, 8.45; Si, 7.05. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{SiO}_2$ calc.: C, 76.79; H, 8.43; Si, 6.91%.

α -Naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)pipéridinosilane: La réaction de la pipéridine sur l' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)silane catalysée par $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ est conduite comme dans 3. On isole le produit attendu par distillation sous azote. Eb. $185^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. Rdt. 85%. RMN (δ , ppm): 7.6 (7H, m), 6.7 (2H, m), 5.0 (0.68H, s), 4.9 (0.32H, s) 4.75 (1H, d), 2.5 (14H, m), 1.2 (9H, m), 0.7 (3H, 2d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2130. Analyse trouvé: C, 77.50; H, 8.58; Si, 6.70 $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{SiON}$ calc.: C, 77.90; H, 8.64; Si, 6.51%.

La réaction du méesitylisopropylcarbinol sur l' α -naphthylpipéridinosilane en présence de $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ comme précédemment permet d'isoler le même mélange de diastéréoisomères avec un rendement de 91%.

La réaction de la pipéridine sur l' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)silane catalysée par le [(+) DIOP]RhCl (préparé de la manière habituelle [22]) conduit à un mélange 78/22 des diastéréoisomères avec un rendement de 87%.

Substitution de l' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)pipéridinosilane: A une solution contenant 3.57 g (8.3×10^{-3} mol) d' α -naphthyl(mesitylisopropylméthoxy)pipéridinosilane dans 10 ml d'éther anhydre on ajoute 0.265 g (8.3×10^{-3} mol) de méthanol dilué avec 10 ml d'éther. Le mélange est agité 5 min à la température ambiante et le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est distillé et on recueille 2.54 g de méthoxysilane (rdt. 81%) ayant les caractéristiques précédentes (cf. 7). Diastéréoisomères 50/50.

La même réaction en utilisant le phénol conduit aux phénoxysilanes diastéréoisomères (50/50) avec un rendement de 79%. Le β -naphthol permet d'isoler les β -naphthylloxysilanes diastéréoisomères (52/48) avec un rendement de 87%.

Bibliographie

- 1 R.N. Haszeldine, R.V. Parish et D.J. Parry, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 683.
- 2 F. de Charentenay, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 787.

- 3 A.J. Chalk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 207.
- 4 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 38.
- 5 I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, H. Kono, S. Inaba et Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1973) 501.
- 6 H. Kono, I. Ojima, M. Matsumoto et Y. Nagai, *Org. Prep. Proc. Int.*, 5 (1973) 133.
- 7 I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) C26.
- 8 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 135.
- 9 I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 38.
- 10 W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Dang et H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.
- 11 T. Hayashi, K. Yamamoto et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C45.
- 12 I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2475.
- 13 N. Langlois, T.P. Dang et H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4865.
- 14 I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45 (1972) 3506; I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *ibidem*, 45 (1972) 3722; I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 5035; I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa et Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 449; I. Ojima, M. Kumagai et Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 43.
- 15 I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1973) 541; I. Ojima et Y. Nagai, *ibidem*, (1974) 223; I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1889; *ibidem*, (1975) 985.
- 16 T. Hayashi, K. Yamamoto, K. Kasuga, H. Omizu et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 127.
- 17 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C51.
- 18 H.B. Kagan, N. Langlois et T.P. Dang, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 353.
- 19 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4469; *idem*, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 19; *idem*, *ibidem*, 91 (1975) C27; *idem*, *ibidem*, 120 (1976) 347.
- 20 H. Gilman, G.E. Dunn, H. Hartzfeld et A.G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1287.
- 21 J.C. Fiaud et A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 2565.
- 22 H.B. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 23 K.D. Kaufmann, U. Mann et K. Ruhlmann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 107; *ibidem*, 5 (1965) 188; K.D. Kaufmann et K. Ruhlmann, *ibidem*, 7 (1967) 391.
- 24 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 1711.
- 25 L. Porri, A. Lionetti, G. Allegra et A. Immirzi, *Chem. Commun.*, (1965) 336.