

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) 135–144
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ALCOOLYSE SELECTIVE D'ORGANOSILANES CATALYSEE PAR UN COMPLEXE DU RHODIUM *

ROBERT J.P. CORRIU * et JOEL J.E. MOREAU

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

(Reçu le 23 janvier 1976)

Summary

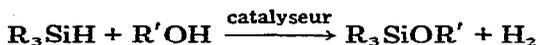
Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium is a very effective and selective catalyst for the alcoholysis of diarylsilanes. Treatment with ethylenic alcohols leads in one step to 1-oxa-2-silacycloalcanes. The alcoholysis of asymmetric organosilicon compounds proceeds predominantly with retention of configuration at the silicon atom. A mechanism is proposed to explain the experimental results.

Résumé

Le chlorotris(triphenylphosphine)rhodium est un catalyseur très efficace pour la réaction d'alcoolyse des organosilanes. Il permet la synthèse d'alcooxysilanes bifonctionnels avec une sélectivité totale. La réaction d'alcools éthyléniques permet en une seule étape, d'accéder à des oxa-1-sila-2-cycloalcanes. L'alcoolyse d'organosilanes chiraux a lieu avec prédominance de rétention de configuration de l'atome de silicium. Un mécanisme est proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Introduction

Dans le but de synthétiser des alcooxysilanes asymétriques bifonctionnels, dont nous avons souligné l'intérêt [1,2], nous avons été amené à étudier leur formation à partir de dihydrosilanes $RR'SiH_2$ [3]. L'une des méthodes les plus intéressantes de passage d'une liaison Si-H à une liaison Si-O est la réaction d'alcoolyse catalytique [4-9]:



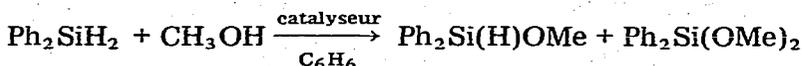
* Pour une communication préliminaire voir réf. 1.

Elle peut conduire à des rendements élevés en alcoxy-silanes dans des conditions variées. Les catalyseurs utilisés ont été des alcoolates alcalins [4], des amines [5], des fluorures d'ammonium [6], des halogénures métalliques [7] ou des métaux de transition [8,9]. Toutefois, dans de nombreux cas d'alcoolyse de di- ou trihydrosilanes, la réaction n'est pas sélective et conduit à des mélanges [6,8].

En vue d'étudier la synthèse asymétrique d'alcoxy-silanes $RR'Si(H)OR$, nous avons recherché une méthode sélective et envisagé la catalyse par les complexes solubles des métaux de transition dont deux exemples récents ont été donnés [10,11]. Nous nous sommes, en particulier, intéressés aux complexes du rhodium et du ruthénium.

Résultats expérimentaux

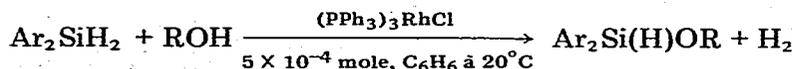
Nous avons tout d'abord étudié la réaction d'un équivalent de méthanol sur le diphenylsilane en présence de divers catalyseurs.



Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Le chlorotris(triphénylphosphine)rhodium, dont l'efficacité a été également signalée par d'autres auteurs [12], et le dichlorotris(triphénylphosphine)ruthénium permettent une réaction totalement sélective et rapide à des concentrations très faibles. Le complexe du rhodium est le plus efficace, dans les mêmes conditions la substitution du deuxième hydrogène est considérablement plus lente (12 h à 20°C).

Il permet une synthèse rapide et quantitative de nombreux monoalcoxy-silanes comme le montre le Tableau 2.



Les alcoxy-silanes sont obtenus avec des rendements quantitatifs et peuvent être utilisés sans purification ultérieure pour la plupart des usages. Contrairement à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [10], le catalyseur de Wilkinson catalyse également la réaction avec les phénols. L'alcoolyse constitue une meilleure voie d'accès aux alcoxy-silanes que l'hydrosilylation des cétones [13–15]: En effet, les cétones sont moins ré-

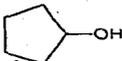
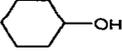
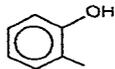
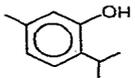
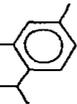
TABLEAU 1
METHANOLYSE DU DIPHENYLSILANE ^a

Catalyseur	[Catalyseur] / [Ph ₂ SiH ₂]	T (°C)	Temps de réaction (h)	Ph ₂ SiH ₂ (%)	Ph ₂ Si(H)- OMe (%)	Ph ₂ Si(OMe) ₂ (%)
Et ₃ N	2 × 10 ⁻¹	20	3	27	60	13
Ni Raney	5 × 10 ⁻²	20	6	0	100	0
Co ₂ (CO) ₈	10 ⁻³	40	2	20	60	20
(PPh ₃) ₃ RhCl	10 ⁻³	20	0.05	0	100	0
(PPh ₃) ₃ RuCl ₂	2 × 10 ⁻³	20	0.5	0	100	0

^a Solvant benzène.

TABLEAU 2

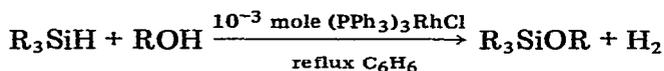
ALCOOLYSE SELECTIVE DE DIARYLSILANE CATALYSEE PAR $(PPh_3)_3RhCl$ ^a

Ar_2SiH_2	ROH	Temps de réaction (min)	$Ar_2Si(H)OR$	Rdt. ^c (%)
$\alpha-NpPhSiH_2$ ^e	EtOH	3	$\alpha-NpPhSi(H)OEt$	96
Ph_2SiH_2	i-PrOH	5	$Ph_2Si(H)O-i-Pr$	95
Ph_2SiH_2	t-BuOH	20	$Ph_2Si(H)O-t-Bu$	91
$\alpha-NpPhSiH_2$		5	$\alpha-NpPhSi(H)OC_5H_9$	92
$\alpha-NpPhSiH_2$		5	$\alpha-NpPhSi(H)OC_6H_{11}$	95
$\alpha-NpPhSiH_2$	PhCH ₂ OH	5 ^b	$\alpha-NpPhSi(H)OCH_2Ph$	87
$\alpha-NpPhSiH_2$	PhMeCHOH	5 ^b	$\alpha-NpPhSi(H)OCHMePh$	89
$\alpha-NpPhSiH_2$	Ph ₂ CHOH	24 ^d	$\alpha-NpPhSi(H)OCHPh_2$	94
$\alpha-NpPhSiH_2$		24 ^d	$\alpha-NpPhSi(H)O$ 	92
$\alpha-NpPhSiH_2$		24 ^d	$\alpha-NpPhSi(H)O$ 	92

^a Solvant benzène, catalyseur; 5×10^{-4} mole par mole de réactifs. ^b Catalyseur: 10^{-3} mole par mole de réactifs. ^c Rendement en produit isolé. ^d Temps de réaction en heures. ^e $\alpha-Np = \alpha$ -naphtyl.

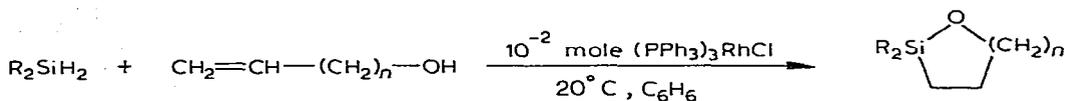
actives que les alcools et peuvent conduire à des éthers d'énol siliciés [1]. Des observations analogues ont pu être faites dans le cas de la catalyse par les complexes du ruthénium [16].

L'alcoolyse de silanes trisubstitués est par contre plus difficile. Elle nécessite le reflux du solvant et une proportion plus importante de catalyseur.



Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.

Nous avons également étudié la réaction d'alcools éthyléniques. Nous avons pu obtenir en une seule étape des oxa-1-sila-2-cycloalcanes. Le chlorotris(triphénylphosphine)rhodium catalyse à la fois la réaction d'alcoolyse et l'hydro-silylation de la double liaison éthylénique [17,18].



($n = 1, 2$)

Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.

Cette méthode permet d'accéder rapidement à des composés dont nous avons

TABLEAU 3

ALCOOLYSE DE SILANES TRISUBSTITUES CATALYSEE PAR $(PPh_3)_3RhCl$ ^a

R_3SiH	ROH	T (°C)	Temps de réaction (h)	R_3SiOR	Rdt. (%)
Et_3SiH	n-BuOH	80	12	$Et_3SiO-n-Bu$	80
Ph_3SiH	n-BuOH	80	12	$Ph_3SiO-n-Bu$	83
Ph_3SiH	t-BuOH ^b	80	96	$Ph_3SiO-t-Bu$	35

^a Solvant benzène, catalyseur: 10^{-3} mole par mole de réactifs. ^b Le tertibutanol réagit très lentement et conduit aussi à la formation d'hexaphényldisiloxane.

souligné l'intérêt [19]. Toutefois, la réaction s'accompagne de la formation de polymères et les rendements n'atteignent pas 60%.

Dans le but de préciser le mécanisme de la réaction, nous avons tenté de déterminer sa stéréochimie en étudiant l'alkoolyse du α -naphthylphénylméthylsilane optiquement actif en présence de $(PPh_3)_3RhCl$:

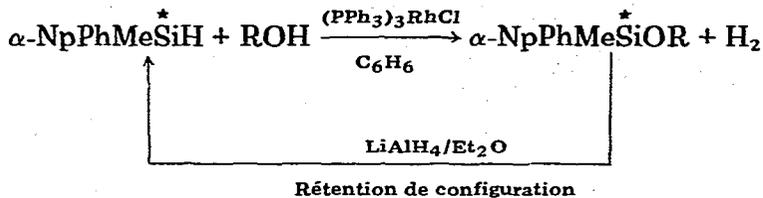


TABLEAU 4

OBTENTION D'OXA-1-SILA-2-CYCLOALCANES^a

R_2SiH_2	$HO-(CH_2)_n-CH=CH_2$	Temps de réaction (h)	R_2Si $(CH_2)_n$	Rdt. (%)
$\alpha-NpPhSiH_2$ ^b	$HO-CH_2-CH=CH_2$	48		47
	$HO-CH_2-CH=CH_2$	40		21
	$HO-(CH_2)_2-CH=CH_2$	24		59
$\alpha-NpSiH_3$ ^b	$HO-(CH_2)_2-CH=CH_2$	24		56

^a Solvant benzène; $(PPh_3)_3RhCl$: 10^{-2} mole par mole de réactifs. ^b $\alpha-Np$ = α -naphtyl.

TABLEAU 5

STEREOCHIMIE DE L'ALCOOLYSE CATALYSEE PAR $(PPh_3)_3RhCl^a$

α -NpPh-MeSiH configu- ration initiale	$[\alpha]_D$ ($^\circ$)	ROH	α -NpPhMeSiOR	α -NpPhMe- SiH		Stéréochimie alcoolyse	Stéréo- sélecti- vité (%)
				$[\alpha]_D$ ($^\circ$)	Con- figu- ra- tion		
S	-34.7	MeOH	α -NpPhMeSiOMe	- 2.8	S	Rétention	54
R	+33.5	MeOH ^b	α -NpPhMeSiOMe	-11.5	S	Inversion	67
R	+36.0	i-PrOH	α -NpPhMeSiOiPr	+16.2	R	Rétention	72
R	+34.0	i-PrOH ^c	α -NpPhMeSiOiPr	0		Racémisation	
R	+34.0	Cyclohexanol	α -NpPhMeSiOC ₆ H ₁₁	+12.2	R	Rétention	68
R	+34.0	(-)-Menthol	α -NpPhMeSiOMenthyl	+ 9.3	R	Rétention	64
R	+35.0	PhCH ₂ OH	α -NpPhMeSiOCH ₂ Ph	+ 7.3	R	Rétention	60

^a Solvant benzène; catalyseur: 10^{-2} mole per mole de réactifs. ^b Méthanol solvant. ^c Isopropanol solvant. ^d Une stéréosélectivité de 70% signifie que la pureté optique du produit obtenu est de 40% (60% de racémique). La pureté optique est définie ici comme le rapport des rotations spécifiques du silane d'arrivée et du silane de départ, l'étape de réduction par $LiAlH_4$ étant supposée s'effectuer avec 100% de rétention de configuration.

L'alcooxysilane obtenu est ensuite réduit par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther, réaction s'effectuant avec rétention de configuration de l'atome de silicium [20].

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.

Nous observons une réaction avec prédominance de rétention de configuration. Toutefois, l'alcoolyse n'est pas stéréospécifique, sa stéréosélectivité ne dépasse pas 72%. D'autre part, lorsque l'alcool est utilisé comme solvant, nous observons une inversion de configuration préférentielle de l'atome de silicium avec le méthanol et une racémisation dans le cas de l'isopropanol. La manque de stéréosélectivité observé ici, n'est pas compatible avec les rendements optiques obtenus lors des réactions d'alcoolyse asymétrique [21]. L'existence d'une synthèse asymétrique implique que l'alcoolyse des organosilanes disubstitués $RR'SiH_2$ est stéréospécifique. Malheureusement, il est impossible de déterminer la stéréochimie d'alcoolyse d'organosilanes disubstitués.

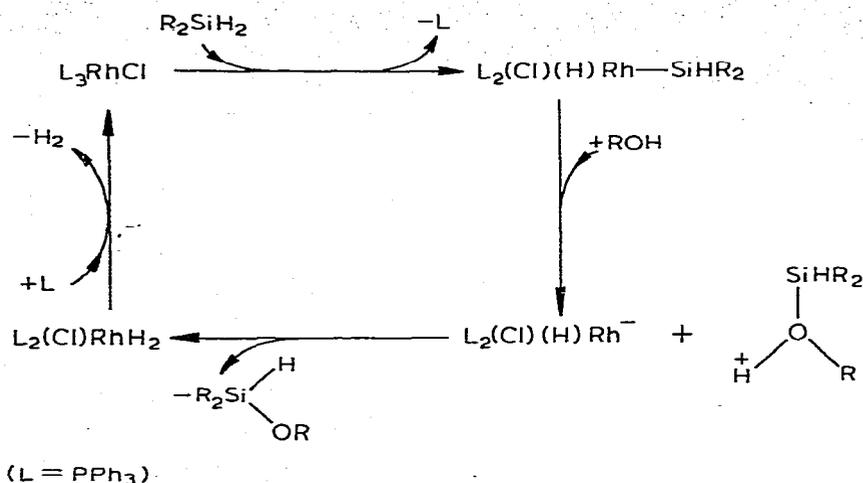
Notons que l'alcoolyse d'organosilanes catalysée par le nickel de Raney ou, la palladium sur charbon a lieu avec inversion de configuration de l'atome de silicium. Par contre, la catalyse par l'acide hexachloroplatinique ou le chlorure de palladium conduit à des alcooxysilanes racémiques [9].

Discussion

Les résultats obtenus sont en accord avec un mécanisme du type présenté dans le Schéma 1.

Dans une première étape, l'addition oxydante du silane sur le catalyseur conduit à un complexe pentacoordinné du rhodium(III). De tels complexes ont été isolés [15,18]. Cette étape a très probablement lieu avec rétention de configuration de l'atome de silicium, ainsi que cela a été observé pour les complexes du platine [22].

SCHEMA 1



Les résultats obtenus suggèrent ensuite une attaque nucléophile de l'alcool sur l'atome de silicium plutôt qu'une coordination de l'alcool sur le catalyseur. En effet, les expériences d'alcoolyse asymétrique [21] montrent que:

- (i) Les rendements optiques obtenus dépendent beaucoup de l'alcool, des substituants fixés sur le silicium mais faiblement des ligands fixés sur le rhodium.
- (ii) de même la configuration des produits obtenus ne dépend pas du catalyseur.

Ces résultats indiquent qu'au cours de la réaction, les interactions entre l'alcool et le catalyseur sont faibles. Ceci ne saurait être expliqué par une coordination de l'alcool sur le rhodium.

D'autre part, les études stéréochimiques effectuées, ont montré la possibilité d'inversion de configuration du silicium en particulier lorsque l'alcool est en excès. La coordination de l'alcool plus favorable lorsque celui-ci est le solvant devrait donner préférentiellement une rétention de configuration.

Nous poursuivons nos travaux dans ce domaine dans le but de confirmer les hypothèses avancées.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 257; les spectres de RMN sur un appareil Varian A60 dans le tétrachlorure de carbone (sauf indications contraires). Les déplacements chimiques sont notés en ppm par rapport au TMS. A 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 rotations spécifiques ont été mesurées à l'aide d'un polarimètre Perkin—Elmer 141. Toutes les manipulations ont été effectuées sous une atmosphère d'azote sec.

(1) Méthanolyse du diphenylsilane

Le catalyseur en quantité appropriée (cf. Tableau 1) est placé en solution dans 20 ml de benzène anhydre contenant 0.32 g (0.01 mol) de méthanol. On ajoute

ensuite en une seule fois 1.84 g (0.01 mol) de diphénylsilane. L'évolution de la réaction est suivie en mesurant le volume d'hydrogène dégagé. Lorsque celui-ci atteint 100% du volume théorique, le mélange réactionnel est analysé en chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 de 3 m, température 220°C). Les produits formés sont identifiés par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons authentiques.

(2) Méthanolyse du diphénylméthoxysilane

A une solution contenant 0.32 g (0.01 mol) de méthanol dans 20 ml de benzène anhydre, on ajoute 0.0093 g (10^{-5} mol) de chlorotris(triphénylphosphine)-rhodium préparé selon Wilkinson et coll. [23]. 2.14 g (0.01 mol) de diphénylméthoxysilane sont ajoutés en une seule fois. Après 12 h d'agitation à 20°C, le dégagement gazeux atteint 100% de volume théorique. Le solvant est alors évaporé sous vide et le résidu est distillé. On isole 2.28 g de diphényldiméthoxysilane (rdt. 93%, Eb. 165°C/15 mmHg) présentant des caractéristiques identiques à celle d'un échantillon authentique.

(3) Alcoolyse de diarylsilanes

Technique générale: 9.25×10^{-3} g (10^{-5} mol) de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium sont placés dans 20 ml de benzène anhydre. On ajoute ensuite 0.02 mol de l'alcool approprié à la solution précédente. 4.68 g (0.02 mol) d' α -naphtylphénylsilane (ou 3.68 g (0.02 mol) de diphénylsilane) sont introduits en une seule fois et le mélange est agité à la température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (plaque de gel de silice, éluant pentane/benzène 9 : 1) Lorsque tout le silane de départ a disparu, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est distillé.

Ethanol: La méthode précédente appliquée à l'éthanol et au α -naphtylphénylsilane permet d'isoler 5.31 g d' α -naphtylphényléthoxysilane (rdt. 96%); Eb. 150–155°C/0.1 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (12 H, m), 5.75 (1 H, s), 3.8 (2 H, q), 1.2 (3 H, t). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 77.75; H, 6.50; Si, 10.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{OSi}$ calc.: C, 77.65; H, 6.52; Si, 10.09%.

Isopropanol: On isole 4.58 g de diphénylisopropoxyloxysilane (rdt. 95%); Eb. 110°C/0.1 mmHg. RMN (δ ppm): 7.45 (10 H, m), 5.45 (1 H, s), 4.1 (1 H, m), 1.15 (6 H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 74.50; H, 7.45; Si, 11.47. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OSi}$ calc.: C, 74.33; H, 7.49; Si, 11.59%.

Tertiobutanol: On isole 4.66 g de diphenyltertiobutyloxyloxysilane (rdt. 91%); Eb. 110–115°C/0.1 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.45 (10 H, m), 5.45 (1 H, s), 1.25 (9 H, s). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 74.80; H, 7.82; Si, 10.68. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OSi}$ calc.: C, 74.94; H, 7.86; Si, 10.95%.

Cyclopentanol: On isole 5.84 g de α -naphtylphénylcyclopentyloxyloxysilane (rdt. 92%); Eb. 165°C/0.15 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (12 H, m), 5.7 (1 H, s), 5.4 (1 H, m), 1.65 (8 H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse trouvé: C, 79.00; H, 6.90; Si, 8.78. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OSi}$ calc.: C, 79.19; H, 6.96; Si, 8.82%.

Cyclohexanol: On isole 6.27 g de α -naphtylphénylcyclohexyloxyloxysilane (rdt. 95%); Eb. 170°C/0.1 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (12 H, m), 5.7 (1 H, s), 3.8 (1 H, m), 1.5 (10 H, m). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse, trouvé: C, 79.21; H, 7.21; Si, 8.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{OSi}$ calc.: C, 79.47; H, 7.28; Si, 8.45%.

Alcoolbenzylique: On isole 5.90 g d' α -naphtylphénylbenzyloxyloxysilane, (rdt.

87%); Eb. 180°C/0.1 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (17 H, m), 5.8 (1 H, s), 4.8 (2 H, s). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse, trouvé: C, 81.32; H, 5.94; Si, 8.26. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{OSi}$ calc.: C, 81.13; H, 5.92; Si, 8.25%.

Alcool α -méthylbenzylque: On isole 6.30 g d' α -naphtylphényl- α -méthylbenzyl-oxysilane (rdt. 89%); Eb. 193°C/0.2 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (17 H, m), 5.75 (0.4 H, s), 5.65 (0.6 H, s), 4.95 (1 H, q), 1.5 (1.2 H, d), 1.45 (1.8 H, d). (2 diastéréoisomères 2 : 3.) IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2150. Analyse, trouvé: C, 79.66; H, 6.26; Si, 7.98. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{OSi}$ calc.: C, 81.31; H, 6.25; Si, 7.92%.

Diphénylméthanol: On isole 7.80 g de α -naphtylphényldiphénylméthoxysilane (rdt. 94%) RMN (δ , ppm): 7.7 (22 H, m), 5.9 (1 H, s), 5.7 (1 H, s). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2140. Analyse, trouvé: C, 83.40; H, 5.79; Si, 6.91. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{OSi}$ calc.: C, 83.61; H, 5.81; Si, 5.74%.

ortho-Crésol: On isole 6.26 g de α -naphtylphényl-*o*-crésyloxysilane (rdt. 92%); Eb. 169°C/0.1 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.5 (17 H, m), 6.05 (1 H, s), 2.25 (3 H, s). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2160. Analyse, trouvé: C, 81.52; H, 5.91; Si, 8.43. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{OSi}$ calc.: C, 81.13; H, 5.92; Si, 8.25%.

Thymol: On isole 5.65 g de α -naphtylphénylthymoloxysilane (rdt. 92%); Eb. 195°C/0.3 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.4 (15 H, m); 6.1 (1 H, s), 3.4 (1 H, m), 2.05 (3 H, s), 1.2 (3 H, d), 1.1 (3 H, d). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Si-H})$ 2160. Analyse, trouvé: C, 81.39; H, 6.81; Si, 7.10; $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{OSi}$ calc.: C, 81.63; H, 6.85; Si, 7.34%.

(4) Alcoololyse d'organosilanes trisubstitués

Triéthylsilane: A une solution contenant 0.047 g de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium et 3.7 g (0.05 mol) de *n*-butanol dans 25 ml de benzène anhydre, on ajoute en une seule fois 5.8 g (0.05 mol) de triéthylsilane. Le mélange est porté au reflux pendant 12 h. Après évaporation du solvant sous vide le résidu est distillé et permet d'isoler 7.52 g de triéthylbutyloxysilane (rdt. 80%) Eb. 76–80°C/15 mmHg présentant des caractéristiques identiques à celle d'un échantillon authentique

Triphénylsilane: Une solution contenant 0.0047 g de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium, 0.37 g (0.005 mol) de *n*-butanol et 1.30 g (0.005 mol) de triphénylsilane dans 3 ml de benzène anhydre, est portée au reflux pendant 12 h. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu est purifié par chromatographie sur une plaque de gel de silice (éluant pentane/benzène: 9 : 1). On isole 1.38 g de triphénylbutyloxysilane (rdt. 83%).

La même technique appliquée au tertiobutanol permet après 96 h de reflux d'isoler 0.59 g de triphényltertiobutyloxysilane (rdt. 35%) et 0.73 g de hexaphényldisiloxane.

(5) Synthèse de oxa-1-sila-2-cycloalcanes

α -Naphtylphénylsilane: A une solution contenant 0.047 g de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium et 5.8 g (0.1 mol) d'alcool allylique dans 700 ml de benzène anhydre, on ajoute 23.4 g (0.1 mol) de α -naphtylphénylsilane. Le mélange est agité pendant 48 h à la température ambiante. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu visqueux est distillé. On isole 13.6 g de 1-oxa-2-sila-2-naphtyl-2-phénylcyclopentane (rdt. 47%). Eb. 180°C/0.1 mmHg. RMN (δ , ppm): 7.6 (12 H, m), 4.0 (2 H, m), 1.95 (2 H, m), 1.3 (2 H, m). Masse:

$M = 290$. Analyse trouvé: C, 78.27; H, 6.22; Si, 9.72. $C_{19}H_{18}OSi$ calc.: C, 78.57; H, 6.25; Si, 9.67%.

Tétrahydro-1,2,3,4-sila-2-naphtalène: Une solution contenant 0.028 g de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium, 1.74 g (0.03 mol) d'alcool allylique et 4.44 g de tétrahydro-1,2,3,4-sila-2-naphtalène dans 20 ml de benzène anhydre est agitée pendant 40 h à la température ambiante. Après évaporation du solvant le résidu est distillé. On recueille 1.26 g du produit cyclisé (rdt. 21%); Eb. $160^{\circ}C/0.1$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.0 (4 H, s), 3.3, 2.6, 1.8, 1.2, 0.6 (12 H, massifs).

Masse: $M = 204$. Analyse, trouvé: C, 70.96; H, 7.43; Si, 13.58. $C_{12}H_{16}OSi$ calc.: C, 70.53; H, 7.89; Si, 13.75%.

La même technique appliquée avec l'alcool homoallylique conduit après 24 h à 2.90 g de produit cyclisé (rdt. 59%); Eb. $120^{\circ}C/0.1$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.0 (4 H, s), 3.8 (2 H, t), 2.8 (2 H, m), 2.1 (2 H, s), 1.7, 0.8 (8 H, m). Masse: $M = 218$. Analyse, trouvé: C, 71.58; H, 8.32; Si, 12.74. $C_{13}H_{18}OSi$ calc.: C, 71.50; H, 8.31; Si, 12.86%.

α -*Naphtylsilane*: Une solution contenant 0.047 g de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium, 3.6 g (0.05 mol) d'alcoolhomoallylique et 7.9 g (0.05 mol) de α -naphtylsilane dans 250 ml de benzène anhydre est agitée pendant 24 h à la température ambiante. Après évaporation du solvant le résidu est distillé et on isole 6.4 g de α -naphtyl-2-sila-2-oxa-1-cyclohexane (rdt. 56%); Eb. $135^{\circ}C/0.1$ mmHg. RMN (δ , ppm): 7.7 (7 H, m), 5.4 (1 H, t), 4.0 (2 H, m), 1.4 (6 H, m). Masse: $M = 228$. Analyse, trouvé: C, 73.75; H, 7.10; $C_{14}H_{16}OSi$ calc.: C, 73.63; H, 7.06%.

(6) Stéréochimie

α -*Naphtylphénylméthylsilane*: Le composé optiquement actif est préparé par une méthode précédemment décrite [21].

Alcoololyse du α -naphtylphénylméthylsilane optiquement actif: Une solution contenant 0.018 g (2×10^{-5} mol) de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium, 2×10^{-3} mole de l'alcool approprié et 0.496 g (2×10^{-3} mol) de α -naphtylphénylméthylsilane dans 5 ml de benzène anhydre est agitée au reflux du solvant. La disparition du silane de départ est contrôlée par CCM (plaque gel de silice, éluant pentane/benzène 9 : 1) puis le solvant est évaporé et le résidu chromatographié sur une plaque de gel de silice. L'alcoxysilane isolé est ensuite ajouté à une suspension de 0.19 g (5×10^{-3} mol) d'aluminohydrure de lithium dans 10 ml d'éther anhydre et agité 1 heure à la température ambiante et 2 h au reflux de l'éther. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé dans un mélange acide chlorhydrique 4 N et glace et extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation de l'éther, le résidu est chromatographié sur une plaque de gel de silice. Le α -naphtylphénylméthylsilane isolé, présente des caractéristiques physiques analogues à celles du produit de départ.

Méthanol: 0.39 g (rdt. 80%), $[\alpha]_D - 2.8^{\circ}$. Méthanol solvant: 0.42 g (rdt. 85%), $[\alpha]_D - 11.5^{\circ}$.

Isopropanol: 0.40 g (rdt. 81%), $[\alpha]_D + 16.2^{\circ}$. Isopropanol solvant 0.44 g (rdt. 88%), $[\alpha]_D = 0$.

Cyclohexanol: 0.41 g (rdt. 84%), $[\alpha]_D = +12.2^{\circ}$.

(-)-Menthol: 0.30 g (rdt. 70%), $[\alpha]_D + 9.3^{\circ}$.

Alcool benzylique: 0.38 g (rdt. 79%), $[\alpha]_D + 7.30^{\circ}$.

Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 38.
- 2 R. Corriu et G. Lanneau, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 162; *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2771; R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et M. Leard, *Chem. Commun.*, (1971) 1365; R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G.L. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35; G. Chauvière, R. Corriu, A. Kpton et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 305.
- 3 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C51; *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 19; *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) C27.
- 4 W.H. Nebergall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4702; H. Gilman et G.N.R. Smart, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 441; B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov et M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178, *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 12275.
- 5 H. Gilman, G.E. Dunn, H. Hartzfeld et A.G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1287.
- 6 K.A. Andrianov et L.M. Tartakovskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1972) 2631; I.S. Akhrem, M. Deneux et M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1973) 932; M. Deneux, I.S. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I., Myssoff et M.E. Vol'pin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2638.
- 7 B.N. Dolgov, Yu. I. Khudobin et N.P. Kharitonov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* (1958) 113; *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1959) 1238.
- 8 W.S. Miller, J.S. Peake et W.H. Nebergall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5604; B. Sternbach et A.G. MacDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5109; V.O. Reikhsfeld et V.A. Prokhorova, *Zh. Obshch. Khim.*, 31 (1961) 2613, *Chem. Abstr.*, 56 (1962) 11609.
- 9 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1521; *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7061.
- 10 A.J. Chalk, *Chem. Commun.*, (1970) 847.
- 11 N.J. Archer, R.N. Haszeldine et R.V. Parish, *Chem. Commun.*, (1971) 524.
- 12 I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, H. Kono, S. Inaba et Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1973) 501.
- 13 R. Calas et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci.*, 245 (1957) 906; R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre, *C.R. Acad. Sci.*, 251 (1960) 2987; J. Bonastre, E. Frainnet et R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1533; E. Frainnet et R. Bourhis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 574.
- 14 A.D. Petrov et S.I. Sadykh Zade, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 121 (1958) 119; A.D. Petrov et S.I. Sadykh Zade, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 3194.
- 15 I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *Chem. Commun.*, (1972) 938; I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa et Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 449.
- 16 C. Eaborn, K. Odell et A. Pidcock, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 93.
- 17 F. de Charentenay, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 787.
- 18 R.N. Haszeldine, R.V. Parish et D.J. Parry, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 683.
- 19 R. Corriu, C. Guerin et J. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 75.
- 20 L.H. Sommer, C.L. Frye et G.A. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3276.
- 21 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4469; R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 901; R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 22 C. Eaborn, D.J. Tune et D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1233; C. Eaborn, P.B. Hitchcock, D.J. Tune et D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C1.
- 23 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.