

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 303–310
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DETERMINATION DE LA STEREOCHIMIE DE COUPURE D'UNE LIAISON Si—C A L'AIDE DE LA SYNTHÈSE ASYMETRIQUE AU NIVEAU DE L'ATOME DE SILICIUM

ROBERT J.P. CORRIU* et BERNARD J.L. HENNER

Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 - Montpellier-Cédex (France)

(Reçu le 12 juillet 1975)

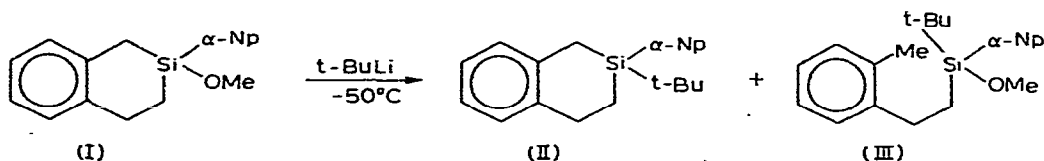
Summary

t-Butyllithium reacts with 2- α -naphthyl-2-methoxy-2-sila-1,3,4-trihydro-naphthalene giving, with retention of configuration, the substitution product and (*o*-MePhCH₂CH₂)- α -Np-t-BuSiOMe. Stereochemical study demonstrates that cleavage of the Si—C bond occurs with configurational inversion at the silicon atom. This stereochemistry was determined by reactions which accompany asymmetric synthesis at the silicon atom.

Résumé

La réaction du t-butyllithium avec l' α -naphtyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène donne le produit de substitution avec rétention de la configuration ainsi que de l'*ortho*-méthylphénéthyl α -naphtyl t-butyl méthoxysilane. L'étude stéréochimique de la réaction montre que la coupure de la liaison Si—C s'effectue avec inversion de la configuration sur l'atome de silicium. Cette stéréochimie a pu être déterminée grâce à des réactions s'accompagnant de synthèse asymétrique sur l'atome de silicium.

Dans le cadre d'une étude générale de la substitution nucléophile sur l'atome de silicium, nous nous sommes intéressés aux réactions des organolithiens. L'action d'un organolithien aliphatique ou α insaturé sur l' α -naphtyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène (I) conduit au dérivé de substitution avec rétention de la configuration [1]. Dans le cas du t-butyllithium dans l'hexane, nous observons concurremment une réaction de coupure de la liaison Si—C conduisant au dérivé d'ouverture de cycle (III).



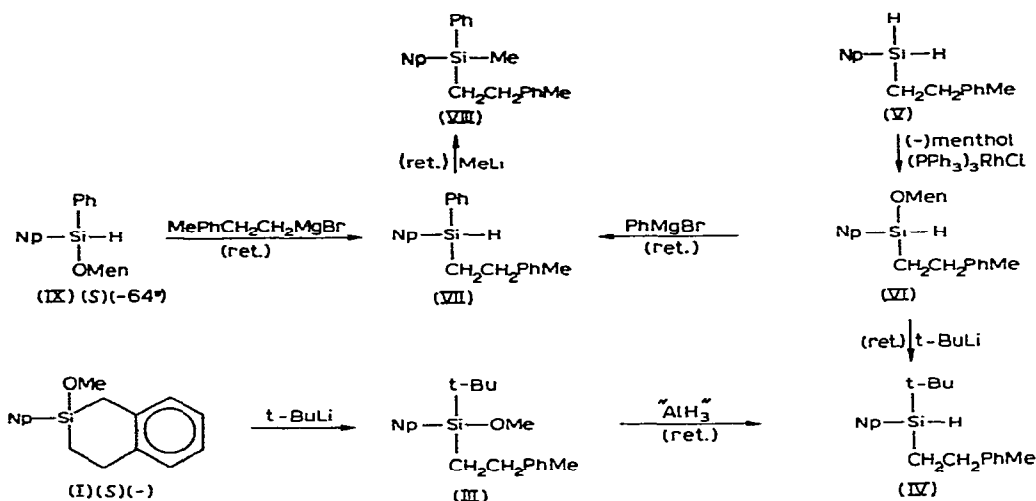
Il nous a paru intéressant d'étudier la stéréochimie de cette réaction d'ouverture du cycle. Nous avons pu démontrer cette stéréochimie parce que nous connaissons la configuration absolue de l' α -naphthyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène [2,3] ainsi que celle de l' α -naphthyl phényl menthoxy silane [4,5].

En effet, pour démontrer la stéréochimie de la coupure Si—C, il faut d'une part effectuer la réaction sur l' α -naphthyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène de configuration absolue connue et d'autre part, préparer le dérivé d'ouverture à partir d'un autre silane de configuration absolue connue, par une suite de réactions dont la stéréochimie a déjà été déterminée.

Nous avons pu effectuer cette démonstration en utilisant les possibilités offertes par la synthèse asymétrique au niveau de l'atome de silicium [6–9].

La suite des réactions est résumée dans le Schéma 1.

SCHEMA 1. Np = α -naphthyl; Men = (–)-menthyl.



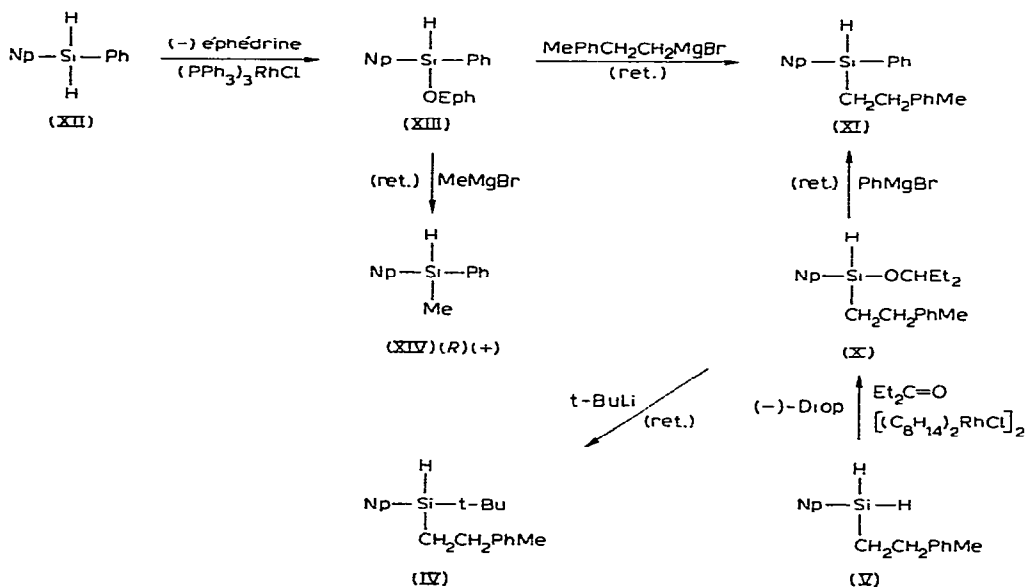
Par ouverture de l' α -naphthyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène (I) ($[\alpha]_D -60.3^\circ$) (configuration absolue *S*) [2,3] nous obtenons l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiOMe (III) ($[\alpha]_D +52.7^\circ$), lequel par réduction conduit avec rétention de la configuration à l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiH (IV) ($[\alpha]_D -1.7^\circ$). Ce même dérivé IV peut être préparé par les réactions suivantes: action du (–)-menthol en présence du catalyseur de Wilkinson sur l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-SiH₂ (V) conduisant à l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)HSi(–)-OMe (VI); l'action de *t*-BuLi sur ce menthoxy silane VI donne avec rétention IV ($[\alpha]_D -0.3^\circ$). Pour comparer à un silane de configuration absolue connue, nous faisons réagir PhMgBr sur VI. L' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)PhSiH (VII) ($[\alpha]_D -0.4^\circ$) obtenu est comparé au même produit de rotation spécifique $[\alpha]_D -2.4^\circ$ préparé avec réten-

tion de configuration par action du *o*-MePhCH₂CH₂MgBr sur l' α -NpPh(–)OMeSiH (IX) ($[\alpha]_D -68^\circ$) de configuration absolue connue: le dérivé de rotation spécifique -68° est *S* [4,5]. Comme les organomagnésiens saturés ou aryliques réagissent avec rétention de configuration sur les alcoxy-silanes, on peut déduire facilement les configurations du phénylsilane (VII) et du menthoxy-silane (VI). Les organolithiens réagissent également avec rétention de la configuration, ce qui permet de déterminer la géométrie du *t*-butylsilane (IV) et donc celle du *t*-butylméthoxy-silane d'ouverture (III) puisque nous savons que la réduction se fait avec rétention de la configuration. On en déduit que la réaction d'ouverture du cycle se fait avec inversion de la configuration sur l'atome de silicium.

D'autres réactions confirment les résultats obtenus; l'action du chlore sur le *t*-butylsilane (IV) ($[\alpha]_D -0.3^\circ$) donne, avec rétention, le chlorosilane, qui est ensuite méthanolysé avec inversion de la configuration pour donner le *t*-butylméthoxy-silane (III) ($[\alpha]_D -6.3^\circ$). Ce dernier est bien de configuration opposée au produit d'ouverture III ($[\alpha]_D +52.7^\circ$). De même, les réactions du méthyllithium sur les α -NpPh(*o*-MePhCH₂CH₂)SiH (VII) ($[\alpha]_D -0.4^\circ$ et $[\alpha]_D -1.6^\circ$) conduisent au dérivé méthylé VIII de rotations spécifiques respectives $[\alpha]_D -0.6^\circ$ et $[\alpha]_D -5.5^\circ$.

Les valeurs des rotations obtenues pour le phénylsilane VII ($[\alpha]_D -0.4^\circ$) et le *t*-butylsilane (IV) ($[\alpha]_D -0.3^\circ$) sont faibles et pourraient provenir de traces de menthol dans le milieu. Nous avons donc effectué les mêmes séries de réactions à partir des dérivés dextrogyres. Les réactions sont résumées dans le Schéma 2.

SCHEMA 2. OEph = éphédri-noxy.



IV ($[\alpha]_D +0.5^\circ$) est préparé par une synthèse asymétrique impliquant l'action de la diéthylcétone sur V en présence d'un catalyseur chiral préparé "in situ" à partir de la (–)-Diop (Fig. 1) et de $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ [6–8]; on obtient ainsi l'alcoxy-silane (X) ($[\alpha]_D -2.9^\circ$) qui par action du *t*-butyllithium donne le *t*-butyl-

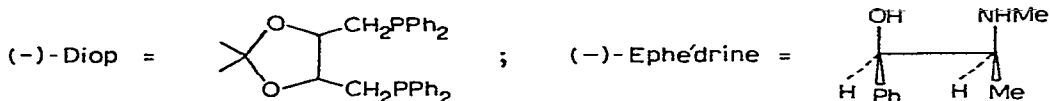


Fig. 1.

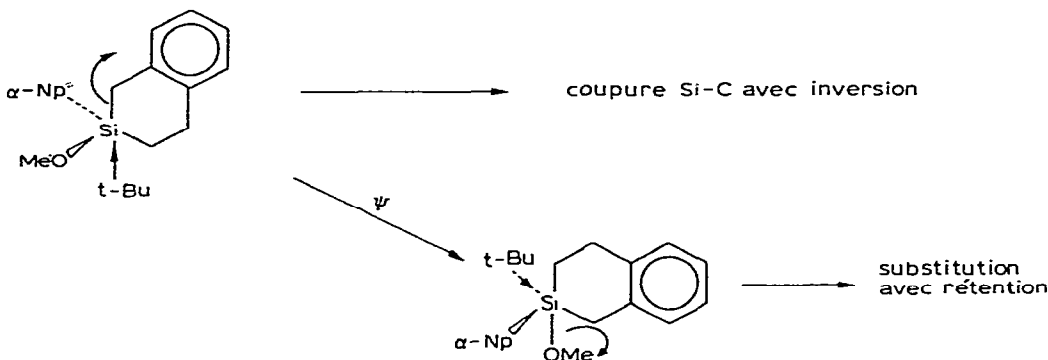
silane (IV) ($[\alpha]_D +0.5^\circ$). Le bromure de phényl magnésium réagit sur le dérivé X pour donner le phénylsilane XI ($[\alpha]_D +0.6^\circ$).

Ce même dérivé XI ($[\alpha]_D +0.7^\circ$) peut être préparé par synthèse asymétrique à partir de l' α -naphtylphénylsilane (XII) par action de la (-)-éphédrine (Fig. 1) en présence de $(PPh_3)_3RhCl$ puis réaction de l'*o*-MePhCH₂CH₂MgBr sur l'éphédrin-oxysilane (XIII) obtenu. Le bromure de méthyl magnésium réagit sur le dérivé XIII pour donner le méthylphényl α -naphtyl silane (XIV) ($[\alpha]_D +18.5^\circ$) de configuration absolue connue (*R*)(+).

Comme précédemment, nous pouvons donc déterminer de proche en proche la configuration de chaque dérivé. Nous déterminons ainsi que le *t*-butylsilane (IV), de rotation positive a la configuration opposée à celle du même produit obtenu par ouverture de cycle. Ceci confirme que cette dernière réaction se fait avec inversion de la configuration.

La réaction du *t*-butyllithium sur l' α -naphtyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène conduit donc au dérivé de substitution avec rétention et au dérivé d'ouverture avec inversion de la configuration sur l'atome de silicium.

Les résultats stéréochimiques de ces deux réactions pourraient être interprétés en utilisant les concepts employés dans la chimie du phosphore: attaque axiale, départ axial avec possibilité de pseudo-rotation de l'intermédiaire formé. Ceci est représenté dans le Schéma 3.

SCHEMA 3. ψ = pseudo-rotation.

Toutefois cet exemple de compétition étant le premier cas pour lequel la stéréochimie ait été déterminée, il serait hasardeux de proposer un mécanisme. L'étude d'autres cas analogues s'avère indispensable.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur Perkin-Elmer 257 et les spectres RMN sur VARIAN A60; le TMS étant pris comme référence interne. Les pou-

voirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre Perkin—Elmer 141 à température ordinaire.

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ainsi que les plaques préparatives, ont toutes été éluées avec un mélange: benzène 10/éther de pétrole 90.

Les plaques préparatives ont été préparées avec le Kieselgel 60 PF 254 gipshaltig de chez Merck. Toutes les manipulations ont été effectuées dans des tubes de Schlenk, sous argon.

(1) *Préparation de l' α -naphtyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène*

Ce composé a été préparé par Corriu et Masse [3]. $[\alpha]_D -60.3^\circ$ (hexane); $[\alpha]_D$ max -67° (hexane).

(2) *Préparation de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)-t-BuSiOMe par ouverture de l' α -naphtyl-2 méthoxy-2 sila-2 trihydro-1,3,4 naphthalène*

Dans un tube de Schlenk, on place 7.5 mmoles t-BuLi, soit 15 ml d'une solution 0.49 N et 60 ml d'hexane dégazé. Dans un autre tube de Schlenk, on dissout 1.5 mmoles de méthoxysilane ($[\alpha]_D -60.3^\circ$) dans 130 ml d'hexane dégazé + 0.3 ml d'éther. Les deux tubes réactionnels, reliés par un tube métallique dans lequel circule de l'argon sont refroidis à -50°C . Le méthoxysilane est ajouté au t-butyllithium par l'intermédiaire du tube métallique. Le mélange se colore en jaune puis en rouge. Après 30 min le mélange est hydrolysé en milieu acide et extrait à l'éther. Après avoir chassé le solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur plaque préparative. On récupère ainsi 2 produits principaux: III: produit d'ouverture, II: produit de substitution.

III ($[\alpha]_D +52.7^\circ$) (c: 4.57 hexane): IR: $\nu(\text{Si}-\text{OCH}_3)$ 1090 cm^{-1} , $\nu(\text{t-Bu})$ 1360, 1390 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{t-Bu})$ 1.0 (singulet); $\delta(\text{Ph}-\underline{\text{CH}_2})$ 2.85 (multiplet); $\delta(\text{CH}_2-\text{Si})$ 1.2 (multiplet identique au précédent); $\delta(\text{Ar})$ massifs centrés à 7.4. Analyse: Trouvé: C, 79.30; H, 8.32. C₂₄H₃₀OSi calc.: C, 79.56; H, 8.29%. Spectre de masse: pic moléculaire 362.

II ($[\alpha]_D -67.2^\circ$) (c: 5.03 hexane) RMN: $\delta(\text{t-Bu})$ 0.9 (singulet); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si})$ 1.4 (multiplet); $\delta(\text{CH}_2\text{Si})$ 2.5 (singulet); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si})$ 2.75 (multiplet); $\delta(\text{Ar})$ massifs centrés à 7.4. F(racémique) = 118-120°C.

(3) *Préparation de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)-t-BuSiH*

Dans un tube de Schlenk, on ajoute 2.5 ml d'une solution " AlH_3 " ($\text{AlCl}_3 + 3 \text{AlH}_4\text{Li}$) 0.34 M dans l'éther à 150 mg de méthoxysilane $[\alpha]_D +52.7^\circ$. Après agitation pendant une nuit le milieu est hydrolysé en milieu acide et extrait à l'éther; le solvant est ensuite chassé et le résidu chromatographié sur plaque préparative. On récupère 100 mg d'une huile ($[\alpha]_D -1.75^\circ$) (c: 8.00 hexane). RMN: $\delta(\text{t-Bu})$ 1.0 (singulet); $\delta(\text{CH}_2\text{Si})$ 1.3 (multiplet); $\delta(\text{CH}_3)$ 2.15 (singulet); $\delta(\underline{\text{CH}_2}\text{Ph})$ 2.6 (multiplet); $\delta(\text{Si}-\text{H})$ 4.65 (triplet); $\delta(\text{Ar})$ massifs centrés à 7.5.

(4) *Préparation de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)SiH₂*

(a) *o-MePhCH₂CH₂OH*. Il est préparé par action de *o*-MePhMgBr sur l'oxyde d'éthylène de manière analogue à la préparation de l'alcool phényléthylique [10]. Eb. 115-118°C/16 mm Hg. Rdt. 62.5%. RMN: $\delta(\text{CH}_3)$ 2.15 (singulet); $\delta(\underline{\text{CH}_2}\text{OH})$ 2.8 (triplet déformé); $\delta(\text{Ph}\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH})$ 3.7 (triplet déformé); $\delta(\text{Ar})$ 7.0 (singulet).

(b) *o-MePhCH₂CH₂Br*. Ce dérivé bromé est préparé par action de PBr₃ sur

o-MePhCH₂CH₂OH [11]. Eb. 110°C/15 mm Hg. Rdt. 71.5%. RMN: δ (CH₃) 2.2 (singulet); δ (CH₂CH₂) 3.2 (multiplet); δ (Ar) 7.0 (singulet).

(c) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)Si(OMe)₂. L'*o*-MePhCH₂CH₂MgBr, préparé de la manière habituelle est ajouté en quantité équimoléculaire à une solution refroidie à 0°C de l' α -NpSi(OMe)₃ dans l'éther. Après agitation durant 12 heures à température ambiante les sels sont filtrés et l'éther évaporé; on ajoute alors 100 à 200 ml de pentane pour éliminer les sels de magnésium encore retenus en solution. Après filtration et évaporation du pentane, on obtient un produit cristallisé F. 66-68°C (hexane). Rdt. 74%. IR: ν (Si-OMe) 2820, 1080 cm⁻¹; ν (Si- α -Np) 1495, 1145, 985 cm⁻¹. RMN: δ (CH₂Si) 1.15 (multiplet); δ (CH₃) 2.1 (singulet); δ (CH₂CH₂Si) 2.6 (multiplet); δ (OCH₃) 3.6 (singulet); δ (Ar) massifs centrés à 7.6.

(d) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)SiH₂. Le dihydrogénosilane est obtenu par réduction de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)Si(OMe)₂ par AlH₄Li, en quantité équimoléculaire, dans l'éther. La réaction est suivie en CCM. Après traitement habituel le produit est distillé: Eb 155°C/0.1 mm Hg. Rdt. 65%. IR: disparition des bandes Si-OCH₃; ν (Si-H) 2120 cm⁻¹. RMN: δ (CH₂Si) 1.3 (multiplet); δ (CH₃) 2.2 (singulet); δ (CH₂CH₂Si) 2.65 (multiplet); δ (SiH₂) 4.6 (triplet); δ (Ar) massifs centrés à 7.45.

(5) Préparation de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiH et de l' α -Np(*o*-MePhCH₂-CH₂)PhSiH par synthèse asymétrique

(a) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)(MenO)SiH. Le menthoxysilane est préparé selon réf. 6 et 7 à partir de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)SiH₂ (4 mmoles) par action du (-)-menthol (4 mmoles) en présence de (PPh₃)₃RhCl comme catalyseur (1.2 × 10⁻² mmoles), dans le benzène anhydre (22 ml). La réaction est suivie en CCM; elle est totale après 24 heures. Le milieu réactionnel est divisé en deux parties égales: sur l'une, on fait réagir le *t*-butyllithium (*b*), sur l'autre le bromure de phénylmagnésium (*c*).

(b) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiH. A 2 mmoles de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)(MenO)SiH, on ajoute 2 mmoles de *t*-BuLi dans l'hexane. La réaction, suivie en CCM, est totale en 30 min. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est évaporé et le résidu purifié sur plaque préparative. ($[\alpha]_D$ -0.32°) (*c*: 34.40 hexane). RMN: spectre identique à celui du produit préparé par ouverture du cyclosilane suivi de réduction (3).

(c) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)PhSiH. Sur l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)(MenO)SiH (2 mmoles), on fait réagir un excès de PhMgBr (12 mmoles) dans l'éther. La réaction est suivie en CCM; elle est totale en 4 heures. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est chassé et le résidu purifié sur plaque préparative. ($[\alpha]_D$ -0.36°) (*c*: 35.55 hexane). RMN: δ (CH₂Si) 1.55 (multiplet); δ (CH₃) 2.15 (singulet); δ (CH₂CH₂Si) 2.7 (multiplet); δ (Si-H) 5.3 (triplet); δ (Ar) massifs centrés à 7.45.

(6) Préparation de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiOMe

0.3 mmole de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiH ($[\alpha]_D$ -0.32°) dilué dans CCl₄ est chloré à 0°C par barbotage de Cl₂ gazeux. Après apparition d'une coloration verte et vérification en CCM qu'il n'y a plus de Si-H, le solvant est chassé et on ajoute 1.5 ml d'une solution de méthanol et cyclohexylamine à 0.3 mole par litre dans le pentane. Le milieu est agité pendant 12 heures. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est chassé et le résidu purifié par chromatographie

sur plaque préparative ($[\alpha]_D -6.3^\circ$) (c: 19.86 hexane). RMN: spectre identique a celui du produit d'ouverture (2).

(7) Préparation de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)PhSiMe

3 mmoles de MeLi dans l'éther sont ajoutées à 0.4 mmole de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)PhSiH ($[\alpha]_D -0.36^\circ$). La réaction est totale en 2 heures. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est chassé et le résidu purifié sur plaque préparative. ($[\alpha]_D -0.54^\circ$) (c: 53.44 hexane). IR: disparition de la bande Si—H. RMN: δ (Si—Me) 0.7 (singulet); δ (CH₂Si) 1.45 (multiplet); δ (CH₃) 2.1 (singulet); δ (CH₂CH₂Si) 2.55 (multiplet); δ (Ar) massifs centrés à 7.4.

(8) Préparation de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)PhSiH et de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)-PhSiMe de configuration absolue connue

(a) α -Np(o-MePhCH₂CH₂)PhSiH. A 1 g (2.5 mmoles) de Ph- α -NpSiH(OMen) ($[\alpha]_D -68.3^\circ$), on ajoute 6 mmoles de l'o-MePhCH₂CH₂MgBr soit 6 ml d'une solution 1 M dans l'éther. La réaction est suivie en CCM. Après agitation durant 12 heures, le milieu est mis à 50°C durant 8 heures. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est chassé et le résidu soumis à un vide de 0.1 mm Hg à 100°C durant 3 heures (ceci permet de chasser (o-MePhCH₂CH₂)₂).

Le résidu huileux est purifié sur plaque préparative (produit brut: $[\alpha]_D -1.62$), $[\alpha]_D -2.4^\circ$ (c: 23.66 hexane). RMN: spectre identique a celui du produit préparé par synthèse asymétrique (5c).

(b) α -Np(o-MePhCH₂CH₂)PhSiMe. On ajoute 2 mmoles de MeLi dans l'éther à 100 mg de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂) PhSiH ($[\alpha]_D -1.62^\circ$). La réaction, suivie en CCM, est totale en 30 min. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est chassé et le résidu huileux purifié sur plaque préparative. ($[\alpha]_D -5.54^\circ$) (hexane). IR: disparition de la bande Si—H. RMN: spectre identique a celui du produit préparé précédemment (7).

(9) Préparation de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)-t-BuSiH et de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)-PhSiH par synthèse asymétrique

(a) α -Np(o-MePhCH₂CH₂)(Et₂CHO)SiH. Ce composé est préparé selon la technique décrite en [6—8]. 8×10^{-3} mmoles de [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂, 16×10^{-3} mmoles de (—)-Diop et 5 ml de benzène anhydre sont agités 15 min à température ordinaire. On additionne ensuite 4 mmoles de (o-MePhCH₂CH₂)- α -NpSiH₂ puis 4 mmoles Et₂C=O dilués dans 10 ml benzène anhydre. La réaction est suivie en CCM; après 60 heures à température ambiante, le solvant est chassé. Le résidu huileux est passé au polarimètre ($[\alpha]_D -2.89^\circ$) (c: 21.44 hexane). Le résidu est repris dans le benzène et divisé en deux parts égales pour être mis en réaction avec PhMgBr (b) et t-BuLi (c).

(b) α -Np(o-MePhCH₂CH₂)PhSiH. A 2 mmoles de l' α -Np(o-MePhCH₂CH₂)-(Et₂CHO)SiH ($[\alpha]_D -2.89^\circ$), on additionne 12 mmoles de PhMgBr. La réaction est suivie en CCM. Elle est terminée après 24 heures à température ambiante. Après hydrolyse acide, extraction et évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur plaque préparative. ($[\alpha]_D +0.67^\circ$) (hexane). RMN: spectre identique à celui du produit préparé par synthèse asymétrique avec le (—)-menthol (5c). Analyse: Trouvé: C, 85.0; H, 6.9. C₂₅H₂₄Si: calc.: C, 85.2; H, 6.8%.

(c) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-*t*-BuSiH. A 2 mmoles de l' α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)-(Et₂CHO)SiH ($[\alpha]_D -2.89^\circ$), on ajoute 5 mmoles de *t*-BuLi, dans l'hexane. La réaction est totale après agitation durant 12 heures. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est évaporé et le produit purifié par chromatographie sur plaque préparative ($[\alpha]_D +0.53^\circ$) (hexane). RMN: spectre identique à celui du produit obtenu par ouverture du cyclosilane suivi d'une réduction (3). Analyse: Trouvé: C, 83.1; H, 8.4; Si, 8.2. C₂₃H₂₈Si calc.: C, 83.1; H, 8.4; Si, 8.4%.

(10) Préparation de l' α -NpPhMeSiH et de l' α -NpPh(*o*-MePhCH₂CH₂)SiH

(a) α -NpPhSiH₂. Ce produit a été préparé précédemment [12].

(b) α -NpPh(-)-EphSiH [6,7]. On agite durant 15 min, 4 mg (4.5×10^{-3} mmoles) (PPh₃)₃RhCl dissout dans 2 ml de benzène anhydre dégazé. On ajoute 3 mmoles de (-)-éphédrine dissout dans 5 ml de benzène; l'agitation est poursuivie 5 min puis on additionne 3 mmoles de l' α -NpPhSiH₂ dilué dans 5 ml de benzène. Après une période d'induction de 5 à 10 min, on observe un dégagement d'hydrogène. La réaction, suivie en CCM est totale après 1 heure 30 min.

(c) α -Np(*o*-MePhCH₂CH₂)PhSiH. Après avoir chassé le benzène, on ajoute 7 mmoles de *o*-MePhCH₂CH₂MgBr à l' α -Np(-)-EphPhSiH préparé précédemment. Après 12 heures, on contrôle que la réaction est totale en CCM. Après hydrolyse et extraction, le solvant est évaporé et le résidu évaporé sous vide (0.1 mm Hg) à 100°C durant quelques heures [élimination (*o*-MePhCH₂CH₂)₂]; l'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur plaque préparative. ($[\alpha]_D +0.73^\circ$) (hexane). RMN: spectre identique à celui du produit préparé précédemment (5).

(d) α -NpPhMeSiH. Ce produit est préparé selon [6,7]; on fait réagir un excès de MeMgBr sur l' α -NpPh(-)-EphPhSiH. Après hydrolyse acide et extraction, le solvant est chassé et le résidu huileux purifié par chromatographie sur plaque préparative. On obtient une huile ($[\alpha]_D +18.5^\circ$).

Bibliographie

- 1 R.J.P. Corriu et J.P.R. Masse, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 221.
- 2 J.P. Vidal et J. Falgueirettes, *Acta Cryst. B*, 29 (1973) 263.
- 3 R. Corriu et J. Masse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1969) 3491.
- 4 J.A. Kanters et A.M. van Veen, *Cryst. Struct. Commun.*, 2 (1973) 261.
- 5 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 63.
- 6 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) C51.
- 7 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4469.
- 8 H. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429; J.C. Poulin, W. Dumont, T.P. Dang et H.B. Kagan, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 277 (1973) 41.
- 9 T. Hayashi, K. Yamamoto et M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 331.
- 10 A.N. Nesmeyanov, *Methods of Element Organic Chemistry*, Vol. 2, p. 431, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- 11 F.B. Kipping and F. Wild, *J. Chem. Soc.*, (1940) 1239.
- 12 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G.L. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.