

TABLEAU 1

ALCOOLYSE STEREOSELECTIVE DU DIMETHYL-1,2 CHLORO-1 SILACYCLOPENTANE (I-Z/I-E 50/50) PAR LE METHANOL, L'ETHANOL ET L'ISOPROPANOL EN PRESENCE DE DIFFERENTES AMINES: RAPPORTS D'ISOMERES GEOMETRIQUES^a DANS LES DIMETHYL-1,2 ALCOXY-1 SILACYCLOPENTANES FORMES^b

Amine	II-Z/II-E	III-Z/III-E	IV-Z/IV-E
Aniline	60/40	40/60	37/63
N-Méthylaniline	30/70	30/70	12/88
Pyridine	52/48	40/60	14/86
Quinoléine ^c	35/65	30/70	10/90
Cyclohexylamine	30/70	25/75	10/90
Triéthylamine	33/67	35/65	10/90
Isopropylamine	55/45	30/70	12/88

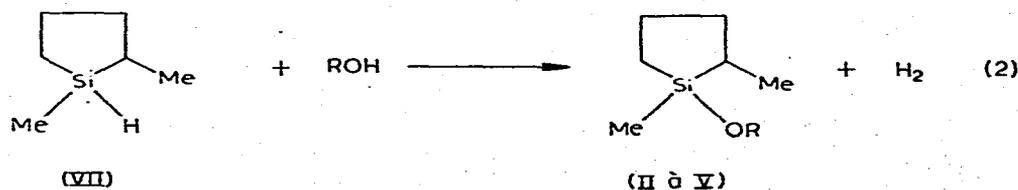
^aLes rapports d'isomères sont déterminés par CPV en cours et en fin de réaction (Colonne 20% SE 30/Chrom. W 60/80, 20' x 1/4", gaz vecteur hélium); comme dans les diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacyclobutanes [1c], l'isomère Z est le moins retenu sur cette colonne. Ces rapports sont constants au cours de la réaction.

^bConditions expérimentales: quantités équimoléculaires de chlorosilane I, d'alcool et d'amine; solvant pentane. ^cV-Z/V-E 7/93; VI-Z/VI-E 3/97 [3].

Les attributions de configurations sont réalisées d'après les positions relatives des signaux de résonance protonique des groupements SiMe [3]: les isomères Z (II à VI) présentent un singulet vers δ 0.15 ppm, et les isomères E correspondant, un singulet vers 0.11 ppm (solvant CCl₄, référence TMS).

La réaction d'alcoolyse (1) est stéréosélective. Les alcools les plus encombrés conduisent préférentiellement, quelle que soit l'amine, à l'isomère E, de configuration la plus stable, comme en série silacyclobutanique [1c], alors que le méthanol donne avec l'aniline, la pyridine et l'isopropylamine une faible stéréosélectivité favorable à l'isomère Z. Le mécanisme de cette synthèse stéréosélective, comme en série silacyclobutanique [1c], ferait intervenir la stéréomutation rapide du chlorosilane dans le milieu réactionnel (I-Z \rightleftharpoons I-E), et l'alcoolyse préférentielle d'un isomère I-Z ou I-E. Le rapport des isomères alcoylés formés serait un rapport cinétique qui dépendrait: (a) de la nature de l'alcool, qui par son encombrement stérique ralentit l'alcoolyse par rapport à la stéréomutation du chlorosilane, et d'autre part rend la substitution plus sélective par suite de la non-équivalence du comportement des deux isomères I-Z et I-E vis à vis de l'alcoolyse; et (b) de la nature de l'amine qui peut agir à la fois sur la stéréomutation du chlorosilane, par coordination sur l'atome de silicium, et sur la vitesse d'alcoolyse par précipitation du chlorhydrate.

La réaction d'alcoolyse catalytique des hydrogénosilanes est un autre moyen d'accès aux alcoxy-silanes, et sa stéréochimie, dans le cas des silanes acycliques, a



Catalyseurs: A, 10% Pd/C; B, (PPh₃)₃RhCl; C, H₂PtCl₆ · 6 H₂O dans THF.

TABLEAU 2

ALCOOLYSE CATALYTIQUE DU DIMETHYL-1,2 SILACYCLOPENTANE (VII) PAR MeOH, EtOH, i-PrOH ET cyclo-HexOH: RAPPORTS D'ISOMERES GEOMETRIQUES^a DANS LES DIMETHYL-1,2 ALCOXY-1 SILACYCLOPENTANES FORMES^b

Silane et catalyseur		II-Z/II-E ^c	III-Z/III-E ^c	IV-Z/IV-E ^d		V-Z/V-E ^d	
				r	r'	r	r'
VII-Z/VII-E 85/15	A	40/60	40/60	80/20	30/70	65/35	35/65
	B	40/60	40/60	65/35	53/47	55/45	55/45
	C	36/64	33/67	55/45	30/70	55/45	35/65
VII-Z/VII-E 30/70	A	40/60	40/60	30/70	30/70	35/65	35/65
	B	40/60	35/65	30/70	25/75	30/70	30/70
	C	37/63	30/70	30/70	15/85 ^e	35/65	35/65

^aVoir Tableau 1. ^b Conditions expérimentales: quantités équimoléculaires de silane VII et d'alcool, qui est ajouté progressivement au silane, sans solvant, contenant le catalyseur. Les réactions avec le catalyseur B sont aussi effectuées dans le benzène, ce qui n'influe pas sur les résultats ci-dessus. ^c Ces rapports d'isomères restent pratiquement constants au cours de la réaction qui est rapide. ^d La réaction est plus lente et les rapports d'isomères peuvent être mesurés vers la demi-réaction (r); ils évoluent lentement pour atteindre les rapports r' qui dépendent un peu de la vitesse d'addition de l'alcool. ^e Cette valeur indiquerait une isomérisation provoquée par le catalyseur.

été étudiée [13, 14]. En fonction de ces données, et dans le but d'obtenir les isomères Z des diméthyl-1,2 silacyclopentanes (II à VI) qui ne sont pas prépondérants lors de la réaction (1), nous avons effectué l'alcoolyse du diméthyl-1,2 silacyclopentane (VII), en présence de divers catalyseurs (réaction 2).

Cette réaction a été conduite avec MeOH, EtOH, i-PrOH et cyclo-HexOH (Tableau 2) sur des fractions enrichies en isomère Z (85%) ou en isomère E (70%) du silane VII*. L'alcoolyse de la fraction E est une réaction stéréospécifique qui aboutit aux isomères alcoylés II à V-E**. L'alcoolyse de la fraction VII-Z par MeOH ou EtOH donne sélectivement l'isomère E, alors que cyclo-HexOH et surtout i-PrOH, dont les réactions sont plus lentes, ajoutés progressivement et sans excès, conduisent à l'isomère Z qui s'isomérisé en E. Il est probable que la stéréochimie de la réaction de MeOH et de EtOH sur la fraction VII-Z soit la même que celle de i-PrOH et cyclo-HexOH, et que l'isomérisation II (ou III)-Z → II (ou III)-E, plus rapide que IV (ou V)-Z → IV (ou V)-E, masque la formation stéréospécifique de II (ou III)-Z.

Ces réactions catalytiques, comme Sommer [13] et Corriu [14] l'ont observé sur des silanes acycliques, sont faiblement stéréospécifiques. Les rapports d'isomères donnés dans le Tableau 2 dépendent un peu de la vitesse d'addition de l'alcool au silane. Toutefois, les résultats obtenus en particulier en conduisant la réaction avec un défaut d'alcool sur la fraction VII-Z, montrent que la stéréochimie prédominante est l'inversion de configuration du silicium. En accord avec l'alcoolyse des silanes acycliques asymétriques sur les catalyseurs A et C [13], cette stéréochimie est différente de celle observée sur le catalyseur B qui provoque l'alcoolyse de la liaison Si-H avec prédominance de la rétention de la configuration au niveau du silicium [14c]. L'explication réside probablement dans un changement de stéréochimie au cours de l'une des deux étapes de la réaction

* Les catalyseurs utilisés n'ont pas d'influence, dans les conditions expérimentales indiquées (Tableau 2), sur le rapport VII-Z/VII-E en cours de réaction (CPV).

** Les configurations Z et E étant attribuées d'après la Règle Séquentielle, les isomères VII-Z (resp. E) et II à VI-E (resp. Z) sont des isomères géométriques de même configuration relative.

catalytique [14c], sous l'influence de la structure cyclique du silane VII.

Ce travail préliminaire montre qu'il est aisé de préparer les diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacyclopentanes de configuration *E*, à partir du chlorure I ou de l'hydrure VII, mais plus difficile d'isoler les dérivés de configuration *Z* qui, sous l'influence de des catalyseurs et (ou) des alcools, s'isomérisent en dérivés *E*, thermodynamiquement plus stables.

Bibliographie

- 1 J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, (a) *Tetrahedron Lett.*, (1972) 525; (b) (1972) 3495; (c) *Tetrahedron*, 30 (1974) 749; (d) 30 (1974) 759.
- 2 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, (a) *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2637 et 6819; (b) *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1534.
- 3 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593.
- 4 J.M. Wolcott et F.K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) C35.
- 5 F.K. Cartledge, J. Fayssoux et B.G. McKinnie, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 15.
- 6 B.G. McKinnie et F.K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 407.
- 7 H. Sakurai et M. Murakami, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5080.
- 8 J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres et M. Joly, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 275 (1972) 1049.
- 9 D. Seyferth, Houngh-Minh Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 39.
- 10 C.S. Sundy, M.F. Lappert, J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 910.
- 11 J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 282 (1976) 253.
- 12 J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C18.
- 13 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7061.
- 14 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, (a) *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4469; (b) *Chem. Commun.*, (1973) 38; (c) *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 135.