

COMPORTEMENT CHIMIQUE ET STEREOCHIMIQUE DE FLUOROALCOXYSILANES CHIRAUX

II *. DEPLACEMENT DE L'ATOME DE FLUOR AVEC INVERSION DE CONFIGURATION

C. BRELIERE, R.J.P. CORRIU *, A. DE SAXCE, F. LARCHER et G. ROYO

*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 19 juin 1978)

Summary

The synthesis and chemical behaviour of two asymmetric fluoroalkoxysilanes ($R^1R^2Si^*(F)OR$) is described. Both react with some organometallic compounds ($PhLi$, $PhC\equiv CLi$, $CH_2=CHCH_2Li$, $CH_2=CHCH_2MgBr$) giving selective and stereo-selective substitution of fluorine atoms.

The stereochemistry of the reaction is predominant inversion of configuration. In both compounds the $Si-F$ bond is easily cleaved, the fluorine atom being displaced by organometallic reagents ($PhLi$, $PhC\equiv CLi$) with inversion, rather than the normal retention of configuration. We explain this chemical behaviour by the effect of p -electrons of oxygen atoms.

Résumé

La synthèse de deux fluoroalcoxysilanes chiraux $R^1R^2Si^*(F)OR$ est décrite. Ils réagissent avec des organométalliques ($PhLi$, $PhC\equiv CLi$, $CH_2=CHCH_2Li$, $CH_2=CHCH_2MgBr$) avec départ sélectif et stéréosélectif de l'atome de fluor.

La stéréochimie est orientée vers l'inversion de configuration. Dans les deux composés la liaison $Si-F$ est aisément clivée. L'atome de fluor est substituée avec inversion de configuration par les organométalliques qui déplacent normalement F d'une liaison $Si-F$ avec rétention de configuration ($PhLi$, $PhC\equiv CLi$). Nous expliquons ce comportement par l'intervention des électrons p de l'atome l'oxygène.

* Pour partie I voir réf. 1.

Introduction

Dans la première partie de ce travail [1] nous avons décrit les premiers énantiomères siliciés bifonctionnels et étudié la stéréochimie de quelques réactions de substitution nucléophile.

Nous avons par ailleurs souligné que la stéréochimie observée sur les composés organiques du phosphore et du silicium s'explique de manière très différente.

Dans la chimie du phosphore la stéréochimie est expliquée en considérant la formation de l'intermédiaire pentacoordonné le plus stable en fonction de l'apicophilicité des divers groupements liés au phosphore [2]. Par contre, pour le silicium, ce sont essentiellement des facteurs d'ordre électronique (labilité de la fonction substituée et densité de charge du réactif) qui déterminent la stéréochimie [3].

L'étude de la stéréochimie dynamique sur les deux organosilanes bifonctionnels chiraux: $R^1R^2Si^*(H)F$ et $R^1R^2Si^*(F)Cl$ nous a conduit à trois remarques générales [1]: (1) La stéréochimie n'est pas gouvernée par la stabilité des intermédiaires et les concepts utilisés dans la chimie du phosphore ne s'appliquent pas. (2) Les facteurs électroniques déterminent la stéréochimie et on note une parfaite analogie avec les organosilanes chiraux monofonctionnels. (3) Les deux fonctions interrégissent l'une sur l'autre entraînant une modification de la labilité du groupement partant.

Dans le présent mémoire nous décrivons la synthèse et le comportement chimique et stéréochimique de fluoroalcoxysilanes chiraux $R^1R^2Si^*F(OR)$.

L'étude de ces silanes bifonctionnels se révèle particulièrement intéressante car les fluorosilanes comme les alcoxysilanes monofonctionnels réagissent sur les organométalliques [3a,b,c,d] (RLi et $RMgX$) et la différence de réactivité des deux fonctions est liée à la stéréochimie de la substitution [4].

Pour des réactions s'effectuant avec rétention de configuration, il a été montré que le rapport des constantes de vitesse k_F/k_{OR} est compris entre 4 et 5 quand un alcoxy et un fluorosilane de même environnement sont traités par le même nucléophile.

Par contre, ce rapport est de l'ordre de 10^5 pour les réactions s'effectuant avec inversion de configuration. Ce résultat met en évidence une aptitude à l'inversion beaucoup plus importante pour la liaison $Si-F$ que pour la liaison $Si-OR$.

Pour les organosilanes bifonctionnels ($R^1R^2Si^*(F)OR$) on pouvait alors attendre soit deux substitutions concurrentes s'effectuant avec rétention de configuration sur les deux fonctions soit à un déplacement de l'atome de fluor, très sélectif, avec inversion de configuration.

La nature du nucléophile devrait donc gouverner la sélectivité et la stéréochimie de la substitution.

Dans ce mémoire, nous étudions le comportement chimique et stéréochimique d'alcoxyfluorosilanes chiraux vis-à-vis d'organolithiens et d'organomagnésiens. Nous examinerons tout d'abord les substitutions s'effectuant avec inversion de configuration et pour lesquelles les prévisions sont satisfaisantes puisque l'on observe le départ sélectif de l'atome de fluor.

Résultats expérimentaux

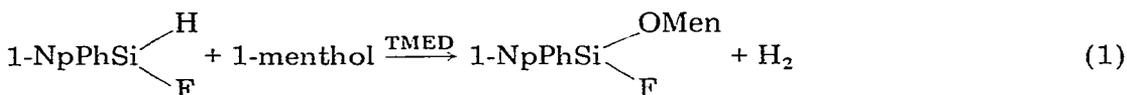
Une étude préliminaire a été entreprise sur deux alcoxyfluorosilanes racémiques précédemment décrits [5] le 1-naphtyl phényl *o*-crésoxy fluorosilane et le 1-naphtyl phényl éthoxy fluorosilane. Nous les avons fait réagir sur des organométalliques variés et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Ces résultats préliminaires appellent deux remarques essentielles: (1) les réactions sont très sélectives, et (2) les nucléophiles mous ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ par exemple) substituent sélectivement l'atome de fluor alors que les réactifs plus "durs" substituent soit l'atome de fluor (EtLi) soit le groupement alcoxy (EtMgBr).

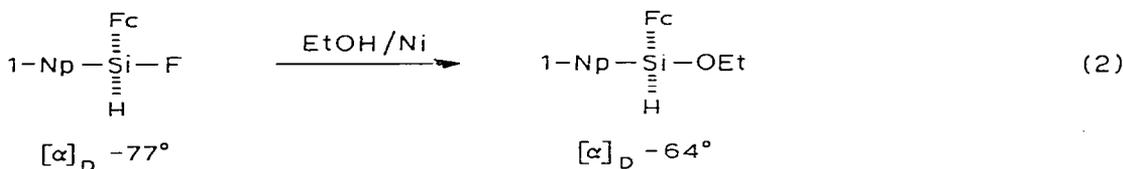
Pour étudier la stéréochimie de ces réactions nous avons préparé deux alcoxyfluorosilanes chiraux: les phényl 1-naphtyl fluoro menthoxy silane 1-NpPhSi* (F)-OMen et le ferrocényl 1-naphtyl fluoroéthoxysilane 1-NpFcSi* (F) OEt.

Le premier est préparé à partir du 1-naphtyl phényl fluorosilane racémique traité par un alcool chiral en présence d'une quantité catalytique de tétraméthyléthylène diamine (TMED) [5].

Par cristallisation fractionnée on sépare l'un des deux épimères $[\alpha]_D -54.7^\circ$, F 99°C



Par contre, le ferrocényl 1-naphtyl fluoroéthoxysilane $[\alpha]_D -64^\circ$ est préparé à partir du ferrocényl 1-naphtyl fluorosilane $[\alpha]_D -77^\circ$ [6] par action de l'éthanol en présence de nickel de Raney.



Le Tableau 2 regroupe l'ensemble des réactions effectuées sur ces deux alcoxyfluorosilanes chiraux.

L'examen du Tableau 2, fait apparaître la sélectivité de ces réactions où seul l'atome de fluor est substitué avec inversion de configuration.

De plus on remarque que l'addition, dans le milieu réactionnel d'agents solvatants (HMPT, TMED ou cryptates) a peu d'effet sur la stéréosélectivité de la substitution sauf dans le cas de l'allyllithium.

Au vu de la sélectivité de ces réactions, on peut se demander si le départ de l'atome de fluor correspond bien à une substitution directe (réaction 3) ou plutôt à une double substitution suivant le Schéma 1.

Deux faits expérimentaux permettent d'affirmer que la formation des alcoxy silanes résulte de la réaction directe 3. (1) L'analyse chromatographique des mélanges réactionnels au cours de la réaction ne révèle pas la présence d'un fluorosilane intermédiaire. (2) Nous avons montré, en outre, sur plusieurs exemples que les réactions 5 ou 7 quand elles se produisent sont très lentes par rapport à la

TABLEAU I

1-NpPhSi F R	(ii) RM	1-NpPhSi F OR'	(i) RM	1-NpPhSi R OR'
1-NpPhSi F O(o-CH ₃ Ph)		RM solvant Et ₂ O		1-NpPhSi F OEt
Products	Réaction	Réaction	Réaction	Products
1-NpPhEtSiO(o-CH ₃ Ph)	i	EtLi	i	1-NpPhEtSiOEt
1-NpPh(p-MePh)SiO(o-CH ₃ Ph)	i	p-CH ₃ PhLi	i	1-NpPh(p-CH ₃ Ph)SiOEt
1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiO(o-CH ₃ Ph)	i	CH ₂ =CHCH ₂ Li	i	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOEt
1-NpPhEtSiF	ii	EtMgBr	ii	1-NpPhEtSiF
1-NpPh(p-MePh)SiO(o-CH ₃ Ph) (25%)	i	p-CH ₃ PhMgBr	ii	1-NpPh(p-CH ₃ Ph)SiF
1-NpPh(p-MePh)SiF (76%)	ii	CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	i	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOEt
1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiO(o-CH ₃ Ph)	i			

TABLEAU 2^a

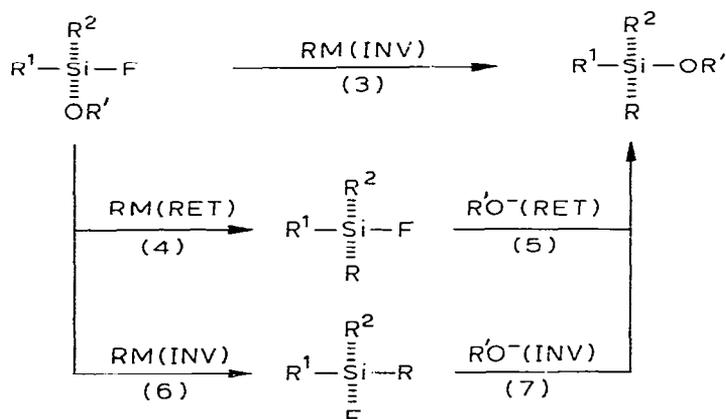
$R^1R^2Si(F)OR'$		$\xrightarrow[Et_2O]{RM}$		R^1R^2RSiOR'		
$R^1R^2Si(F)OR'$	Réactif	Produit	$[\alpha]_D$	Rdt. (%)	Stéréochimie stéréosélectivité (SS, %) ^g	
1-Np- $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{F} \\ \\ \text{OMen} \end{array}$	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Li	1-Np(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄)PhSiOMen	+0.85° ^c	63 ^d	INV 58	
	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Li + kryptofix 211 ^b	1-Np(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄)PhSiOMen	+1.5° ^c	61 ^d	INV 64	
	CH ₂ =CHCH ₂ Li	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOMen	-10° ^c	39 ^d	INV 78.5	
	CH ₂ =CHCH ₂ Li + kryptofix 211 ^b	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOMen	-15.3° ^c	56 ^d	INV 95.2	
	PhC≡CLi	1-NpPh(PhC≡C)SiOMen	-3° ^h	75 ^d	INV 94	
[α] _D -54.7°	CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOMen	-16.9° ^c	78 ^d	INV 98	
	1-Np- $\begin{array}{c} \text{Fc} \\ \\ \text{Si}-\text{OEt} \\ \\ \text{TM} \end{array}$	PhLi	1-NpFcPhSiOEt	+19° ^e	74 ^f	INV 84
		PhLi/TMED	1-NpFcPhSiOEt	+14.4° ^e	65 ^f	INV 76
		PhLi/HMPT	1-NpFcPhSiOEt	+15.5° ^e	64 ^f	INV 78
		CH ₂ =CHCH ₂ Li	1-NpFc(CH ₂ =CHCH ₂)SiOEt	-3.5° ^e	78 ^f	INV 81
PhC≡CLi		1-NpFc(PhC≡C)SiOEt	-6.4° ^e	83 ^f	INV 70	
[α] _D -64°	CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	1-NpFc(CH ₂ =CHCH ₂)SiOEt	-1.9° ^e	32 ^f	INV 67	

^a 1-Np: 1-naphtyle; Fc: ferrocenyle; OMen: menthoxy; TMED: tetraméthylethylène diamine; HMPT: hexaméthylphosphorotriamide. ^b C₁₄H₂₈N₂O₄ [7]. ^c La rotation spécifique correspond à celle du silane obtenu après réduction du menthoxysilane par AlH₃ (1-NpPhRSiOMen) $\xrightarrow{AlH_3}$ 1-NpPhRSiH. ^d Rendements en silane isolé (1-NpPhRSiH) après chromatographie préparative calculés à partir de I. ^e La rotation spécifique correspond à celle de l'éthoxysilane isolé. ^f Rendements en éthoxysilane (1-NpFcRSiOEt) isolé après chromatographie préparative calculés à partir de II.

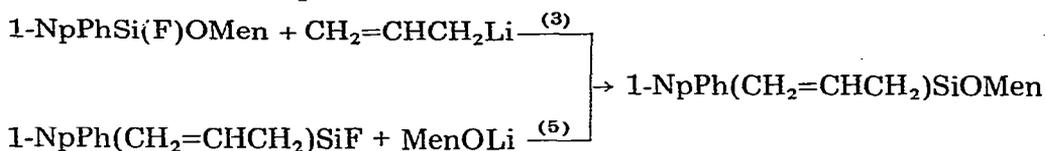
après chromatographie préparative calculés à partir de II. ^g SS (%) = $\frac{[\alpha]_D \text{ max.} + [\alpha]_D \text{ exp.}}{2 [\alpha]_D \text{ max.}} \times 100$. ^h Après

action du MeLi: 1-NpPh(PhC≡C)SiOMen \xrightarrow{MeLi} 1-NpPh(PhC≡C)SiMe.

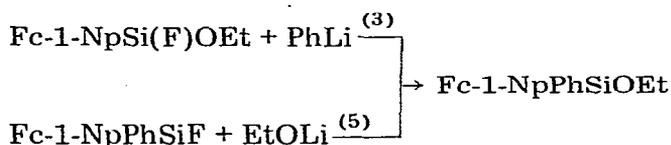
SCHEMA 1



réaction 3. Les exemples étudiés sont les suivants:

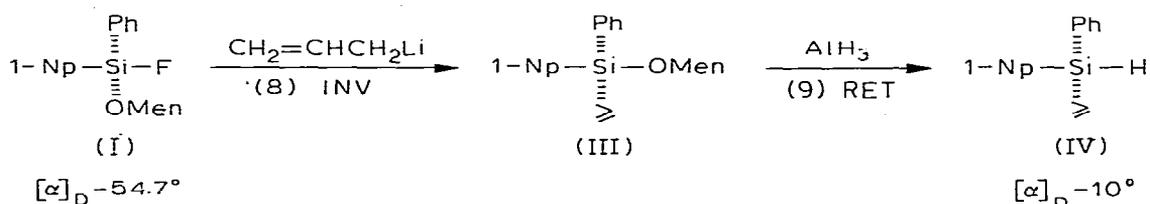


En étudiant l'évolution des produits formés en CPV, on constate qu'au bout de 2 h la réaction 3 a un rendement supérieur à 90%, alors que celui de la réaction 5 est inférieur à 1%.

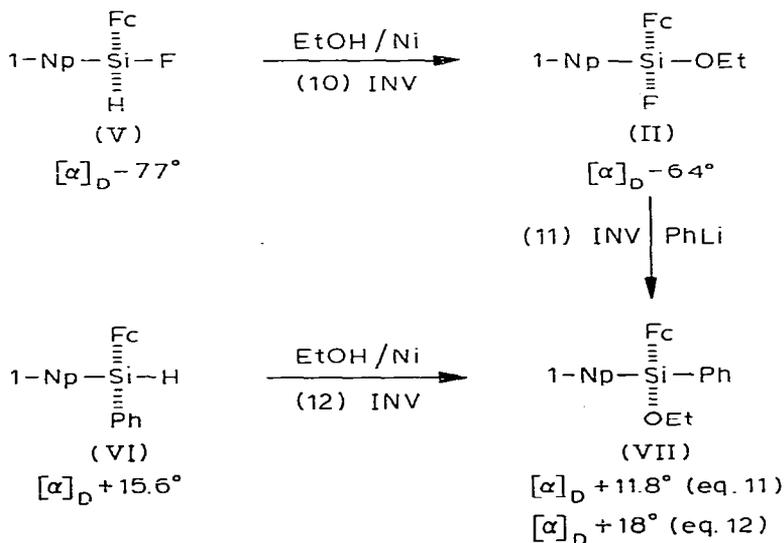


L'analyse chromatographique montre qu'au bout d'une heure le rendement de la réaction 3 est quantitatif, alors que dans le même temps, la réaction 5 ne donne que des traces d'éthoxysilane.

La stéréochimie des réactions a été établie par corrélation chimique. Nous l'illustrerons pour chaque fluoroalcoxysilane par un exemple; les autres cas seront traités dans la partie expérimentale.



La configuration absolue de I, déterminée par diffraction de rayons X [8] et celle de IV [9] sont connues. Sachant que la réduction d'alcoxysilanes par AlH_3 en solution étherée (réaction 9) s'effectue toujours avec rétention de configuration [10] la stéréochimie de la réaction 8 (inversion) et la configuration absolue de III se trouvent fixées.



les configurations absolues des silanes V et VI sont connues [11,12].

Comme les réactions 10 et 12 conduisent toujours à de l'inversion de configuration au niveau de l'atome de silicium [13], les configurations absolues des alcoxysilanes VII et II se trouvent déterminées et par suite l'étape 11 ne peut s'effectuer qu'avec inversion de configuration.

Discussion

L'ensemble des résultats obtenus fait apparaître que les organométalliques étudiés (aromatiques, acétyléniques ou allyliques) attaquent les fluoroalcoxysilanes avec départ sélectif et stéréosélectif de l'atome de fluor. La stéréochimie dominante est l'inversion de configuration.

Ces résultats n'ont rien de surprenant dans le cas des organométalliques allyliques. Nous savons en effet que les fluorosilanes monofonctionnels réagissent avec les organomagnésiens et lithiens α, β insaturés avec inversion de configuration; dans ce cas là la fonction Si—F réagit beaucoup plus rapidement que la fonction Si—OMe, ainsi que le montre le rapport des constantes de vitesse: $2 \times 10^3 < k_F/k_{OR} < 5 \times 10^5$ [4].

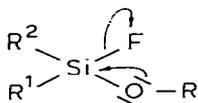
Il est par suite normal d'observer pour les alcoxyfluorosilanes le départ univoque de l'atome de fluor avec inversion de configuration.

Il est plus étonnant de constater la même sélectivité et une assez bonne stéréosélectivité avec les organolithiens aromatiques ou acétyléniques. Nous avons montré [3] que ces derniers réagissent avec des fluorosilanes monofonctionnels ($R^1R^2R^3SiF$) avec rétention de configuration prédominante. Dans le cas des fluorosilanes bifonctionnels ($R^1R^2Si(H)F$) c'est toujours la rétention de configuration qui est observée [1]. Ainsi en premier lieu on peut souligner une différence fondamentale de comportement entre les fluorosilanes $R^1R^2R^3SiF$, $R^1R^2Si(H)F$ d'une part et $R^1R^2Si(F)OR$ d'autre part, puisque les stéréochimies correspondant au départ de l'atome de fluor sont opposées.

Ce résultat ne peut s'expliquer qu'en tenant compte des interactions possibles entre les deux fonctions Si—F et Si—OR.

Il a été montré [3] que la stéréochimie dépend de la nature de la liaison Si—X et que l'inversion de configuration s'observe dans la cas de liaisons labiles telles que Si—Br et Si—Cl.

Il faut donc admettre que la liaison Si—F du silane $R^1R^2Si(F)OR$ est plus labile que dans $R^1R^2Si(H)F$. On peut expliquer cette labilité par la participation des doublets *p* non liants de l'oxygène à l'allongement de la liaison Si—F à travers les orbitales *d* du silicium.

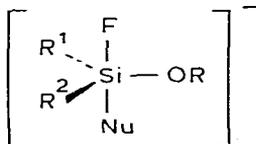


Ainsi dans le cas du composé $R^1R^2Si(F)OR$ l'atome de fluor est un groupement meilleur partant que dans celui de $R^1R^2Si(H)F$.

De plus, on constate qu'il n'y a pas de changement notable, ni dans la sélectivité, ni dans la stéréochimie par addition dans le milieu réactionnel de solvants qui augmentent le caractère nucléophile de l'organolithien (PhLi/TMED; PhLi/

HMPT ou *p*-MePhLi/cryptate). Seule, la complexation du cation lithium de l'allyllithium, par le cryptate spécifique, provoque une augmentation sensible du taux de stéréosélectivité de la substitution. Dans ce cas, on peut considérer que la charge du "carbanion" est plus délocalisée, le réactif devient alors plus "mou" du fait de l'atténuation électrostatique par la complexation du cation lithium. La réaction est alors orientée vers l'inversion de configuration.

En ce qui concerne la géométrie de l'intermédiaire réactionnel, elle correspond simplement à un intermédiaire pentacoordonné, obtenu par entrée axiale du réactif nucléophile suivie du départ axial de l'atome de fluor.



Partie expérimentale

Techniques générales

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec. L'organométallique est ajouté à la seringue en quantité stoechiométrique à une solution de fluoroalcoxy silane préparé selon la méthode déjà décrite [5]. En fin de réaction on procède à une hydrolyse acide (HCl, 2 N). Après extraction à l'éther, séchage sur sulfate de magnésium et évaporation à sec, le mélange réactionnel est chromatographié sur couche mince (CCM) (Silice Kieselgel 60 F 254 Merck; éluant: pentane à 10–20% de benzène).

Tous les organométalliques ont été dosés avant réaction par la méthode de Jolibois [14]. Tous les solvants sont anhydres, distillés et conservés sur sodium.

Les spectres de RMN sont enregistrés sur des appareils Varian A60 ou Varian M 390 avec le tétraméthylsilane (TMS) ($\delta(\text{TMS})$ 0 mesuré en ppm) comme référence interne.

Les spectres IR sont enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer 257 (en solution).

Certains produits ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur (CPV) à l'aide d'un appareil Girdel (four FH75) sur une colonne SE 30 gaz vecteur N_2 .

Toutes les rotations ont été mesurées sur un polarimètre Perkin—Elmer 141. Les rotations spécifiques $[\alpha]_D$ correspondent à des concentrations en silanes d'environ 10 g/l (pentane ou benzène).

Préparation du 1-naphtyl phényl éthyl éthoxy silane

1.65 mmol de EtLi sont ajoutés à 475 mg (1.6 mmol) de 1-NpPhSi(F)OEt racémique en solution dans 5 cm^3 d'éther. Après 30 min de contact on traite suivant la technique générale et on isole 420 mg de 1-naphtyl phényl éthyl éthoxy silane (Rdt. 85%).

Spectre de masse: *m/e* expérimental: 306.148; $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{SiO}$: 306.144.

RMN (CCl_4): >7 (12H, protons aromatiques); 3.75 (2H, quadruplet $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$); 1.15 à 1 (8H Me et Et).

Préparation du 1-naphtyl phényl éthyl (o-crésoxy) silane

1.15 mmol de EtLi sont ajoutés à 417 mg (1.12 mmol) de 1-NpPhSi(*o*-CH₃C₆H₄O)F racémique en solution dans 5 cm³ d'éther (temps de contact 4 h). On isole 305 mg de 1-naphtyl phényl éthyl-o-crésoxy silane (Rdt. 73%).

Spectre de masse: trouvé *m/e* 368.158 pour C₂₅H₂₄SiO: 368.57.

RMN (CCl₄): >6.4 (16H protons aromatiques); 2.13 (3H, singulet CH₃); 0.8 à 1.8 (5H, multiplet SiEt).

Préparation du 1-naphtyl phényl p-tolyl éthoxy silane

1.3 mmol de *p*-CH₃C₆H₄Li sont ajoutés à 360 mg (1.2 mmol) de 1-NpPhSi(F)OEt racémique en solution dans 5 cm³ d'éther, (temps de contact 2 h). On isole 300 mg de 1-naphtyl phényl *p*-tolyl éthoxy silane (Rdt. 68%)

Spectre de masse: trouvé *m/e* 368.172 pour C₂₅H₂₄SiO: 368.160.

RMN (CCl₄): >6.7 (16H, protons aromatiques); 3.84 (2H quadruplet SiO-CH₂CH₃); 2.3 (3H singulet *p*-CH₃C₆H₄); 1.2 (3H, triplet, SiOCH₂CH₃).

Préparation du 1-naphtyl phényl p-tolyl (o-crésoxy) silane

On ajoute 0.82 mmol de *p*-CH₃C₆H₄Li à 272 mg (0.8 mmol) de 1-NpPhSi(*o*-CH₃C₆H₄O)F (temps de contact 15 h). On isole 205 mg de 1-NpPh(*p*-CH₃-C₆H₄)Si(*o*-CH₃C₆H₄O) (Rdt. 80%) F 145–148°C.

Spectre de masse: trouvé *m/e* 430.179 pour C₃₀H₂₆SiO: 430.175

RMN (CCl₄): 6.4 à 8.2 (20H, protons aromatiques); 2.11 et 2.04 (6H, 2 singulets 2 CH₃).

Préparation de 1-naphtyl phényl allyl éthoxy silane

(a) Action de CH₂=CHCH₂Li. 0.95 mmol de CH₂=CHCH₂Li sont additionnés à 275 mg (0.93 mmol) de 1-NpPhSi(F)OEt dissous dans 5 cm³ d'éther anhydre. Temps de contact 1 h. On isole 190 mg de 1-naphtyl phényl allyl éthoxy silane (Rdt. 65%).

Spectre de masse: trouvé *m/e* 318.15 pour C₂₁H₂₂SiO: 318.15.

RMN (CCl₄): >7.2 (12H protons aromatiques); 5.3 à 6.3 (multiplet 1H allylique); 4.7 à 5.2 (2H multiplet CH=CH₂); 3.8 (2H quadruplet SiOCH₂CH₃); 2.35 (2H doublet, SiCH₂CH=CH₂), 1.2 (3H triplet SiOCH₂CH₃).

(b) Action de CH₂=CHCH₂MgBr. A partir de 1.33 mmol de CH₂=CHCH₂MgBr et de 390 mg (1.3 mmol) de 1-NpPhSi(F)OEt, on isole après 24 h de réaction: 99 mg de 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)₂Si (Rdt. 24%).

Spectre de masse: trouvé *m/e*: 314 pour C₂₂H₂₂Si: 314.

RMN (CCl₄): 8 à 7.1 (12H, protons aromatiques); centré sur 5.66 (1H multiplet SiCH₂CH=CH₂); 5.02 à 4.63 (2H, 2 multiplet SiCH₂CH=CH₂); centré sur 1.2 (2H doublet SiCH₂CH=CH₂).

230 mg de 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)SiOEt (Rdt. 67%) identifié à un échantillon authentique.

Préparation du 1-naphtyl phényl allyl (o-crésoxy) silane

(a) Action de CH₂=CHCH₂Li. 0.8 mmol de CH₂=CHCH₂Li sont additionnés à 5 cm³ de solution éthérée de 1-NpPhSi(*o*-CH₃C₆H₄O)F (300 mg; 0.84 mmol). Après deux CCM successives on isole: 64 mg de 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)₂Si (rdt. 26%) identifié à un échantillon authentique, et 90 mg de 1-naphtyl phényl

allyl (*o*-crésoxy) silane (Rdt. 36%). Spectre de masse: m/e trouvé 380.162 pour $C_{26}H_{24}SiO$ 380.160.

RMN (CCl_4): >6.4 (16H protons aromatiques); 5.35 à 6.3 (multiplet 1H allylique); 4.6 à 5 (multiplet 2H allyliques) 2.2 à 2.6 (5H, multiplet $\equiv SiCH_2CH=CH_2$ et *o*- $CH_3C_6H_4$).

(b) Action de $CH_2=CHCH_2MgBr$. 60 h de réaction entre 0.55 mmol de $CH_2=CHCH_2MgBr$ et 190 mg (0.5 mmol) de 1-NpPhSi(*o*- $CH_3C_6H_4O$)F fournissent 140 mg de 1-naphtyl phényl allyl (*o*-crésoxy) silane (Rdt. 75%) identifié à un échantillon authentique.

Préparation du 1-naphtyl phényl éthyl fluorosilane

(a) A partir du 1-NpPhSi(*o*- $CH_3C_6H_4O$)F. 2.2 mmol de EtMgBr sont ajoutés à 230 mg (0.9 mmol) de 1-NpPhSi(*o*- $CH_3C_6H_4O$)F en solution dans 5 cm^3 d'éther. Temps de contact 60 h. On isole 120 mg de 1-NpPhEtSiF (Rdt. 70%), F_{inst} 64°C, identifié à un échantillon authentique préparé selon réf. 19.

(b) A partir du 1-NpPhSi(F)OEt. 2.2 mmol de EtMgBr sont ajoutés à 620 mg (2 mmol) de 1-NpPhSi(F)OEt dissous dans 5 cm^3 d'éther. Après une heure de réaction on obtient 550 mg de 1-NpPhEtSiF (Rdt. 90%) F_{inst} 64°C identifié comme précédemment.

Préparation de 1-naphtyl phényl *p*-tolyl fluorosilane

(1) A partir du 1-NpPhSi(F)OEt. 3 h de réaction entre 315 mg de 1-NpPhSi(F)OEt (1 mmol) en solution étherée et 1.1 mmol de *p*- $CH_3C_6H_4MgBr$ conduisent à 180 mg de 1-NpPh(*p*- $CH_3C_6H_4$)SiF (Rdt. 56%).

Spectre de masse: m/e trouvé 342.110 pour $C_{23}H_{19}SiF$ 342.124

RMN (CCl_4): >7 (16H protons aromatiques); 2.33 (3H singulet *p*- $CH_3C_6H_4$).

(2) A partir du 1-NpPhSi(*o*- $CH_3C_6H_4O$)F. On ajoute 0.85 mmol de *p*- $CH_3C_6H_4MgBr$ à 300 mg de 1-NpPhSi(*o*- $CH_3C_6H_4O$)F (0.83 mmol) en solution dans 5 cm^3 d'éther (temps de contact 50 h). On isole 210 mg d'un mélange qu'on ne peut séparer par CCM. Les spectres de masse et de RMN montrent qu'il se compose de: 25% de 1-NpPh(*p*- $CH_3C_6H_4$)Si(*o*- $CH_3C_6H_4O$): spectre de masse m/e trouvé 430.167 pour $C_{30}H_{26}SiO$ 430.163 et 75% de 1-NpPh(*p*- $CH_3C_6H_4$)SiF: spectre de masse m/e trouvé 342 pour $C_{23}H_{20}SiF$ 342.

Les spectres de RMN de ces deux composés sont identiques à ceux des produits authentiques.

Préparation des 1-NpPhSi(OMen)R (avec R = aryle, phényléthynyl ou allyl)

(a) En solution étherée. L'organomagnésien (1.1 équivalent) est additionné à un équivalent de 1-NpPhSi(F)OMen $[\alpha]_D -54.6^\circ$ (pentane) dissous dans l'éther.

Le traitement habituel conduit au 1-NpPhSi(OMen)R correspondant, identifié par ses spectres IR et RMN à un échantillon authentique préparé indépendamment.

RM	1-NpPhSi(F)OMen	Temps de contact	Rdt. isolé	Rdt.
<i>p</i> - $CH_3C_6H_4Li$ (2.7 mmol)	1 g (2.4 mmol)	2 h	1-NpPh(<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$)SiOMen $[\alpha]_D -30^\circ$ (c 8, pentane) [15]	58% 700 mg
$CH_2=CHCH_2Li$ (4 mmol)	1.5 g (3.8 mmol)	2 h	1-NpPh($CH_2=CHCH_2$)SiOMen [16]	71% 950 mg
$PhC\equiv CLi$ (2.7 mmol)	1 g (2.4 mmol)	2 h	1-NpPh($PhC\equiv C$)SiOMen [15]	66% 810 mg
$CH_2=CHCH_2MgBr$ (10 mmol)	2 g (4.8 mmol)	2 h	1-NpPh($CH_2=CHCH_2$)SiOMen [16]	83% 1.4 g

(b) *En présence de cryptand.* Le cryptand utilisé est du Kryptofix 211 ($C_{14}H_{28}N_2O_4$), cryptand spécifique du cation lithium [7]. A 580 mg de cryptand (2 mmol) dissous dans 2 cm³ d'éther, on ajoute 1 mmol d'organolithien et on agite pendant 30 minutes. On additionne ensuite 0.5 mmol (200 mg) de 1-NpPhSi(F)OMen [α]_D -54.6° en solution étherée puis on traite de façon habituelle; les silanes isolés ont été identifiés avec des échantillons authentiques.

RLi	1-NpPhSi(F)OMen ^a	Temps de contact	Produit isolé (après réduction par AlH ₃)	Rdt.
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ Li (1 mmol)	203 mg (0.5 mmol)	65 min	1-NpPh(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)Si*H [α] _D +1.5° (c pentane 11) [16]	110 mg (68%)
CH ₂ =CHCH ₂ Li (1 mmol)	203 mg (0.5 mmol)	2 h	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)Si*H [α] _D -15.3° (c pentane 9) [16]	91 mg (66%)

^a Les 1-NpPhR-Si-OMen intermédiaires n'ont été identifiés que par CPV.

Préparation des 1-NpPhSi(H)R

Mode opératoire général. A 1 mmol de AlH₃ préparé selon la méthode de Ashby et Prather [17] en solution étherée on ajoute lentement 1 mmol du 1-NpPhSi(OMen)R dissous dans 10 cm³ d'éther. Après hydrolyse et purification en CCM on isole le silane correspondant identifié à un échantillon authentique.

AlH ₃	1-NpPhSi(OMen)R	Temps de contact	Produit isolé	[α] _D pentane	Rdt.
1.4 mmol	1-NpPh(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)SiOMen 650 mg (1.4 mmol)	24 h	1-NpPh(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)Si*H [15]	-0.85° (c 18)	200 mg 44%
2.7 mmol	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOMen 935 (2.6 mmol)	3 h	1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)Si*H [16]	-10° (c 15)	300 mg 34%

Préparation du 1-naphtyl phényl méthyl(phényl éthyne)silane

On ajoute 3.4 mmol de MeLi à 800 mg (1.6 mmol) de 1-NpPh(PhC≡C)Si(OMen). Après 15 h de réaction le traitement habituel fournit 366 mg de 1-NpPhMe(PhC≡C)Si [α]_D -8° (c 8, pentane) identifié à un échantillon authentique (Rdt. 65%).

Préparation du 1-naphtyl phényl allyl menthoxy silane

Action de MenOLi sur le 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)SiF. MenOLi est préparé par addition de 4.5 cm³ de EtLi 1.4 M à 1 g de 1-menthol en solution dans 5 cm³ d'éther (le dosage donne une concentration de 0.9 ion g/l de MenOLi) 1.2 mmol de MenOLi est ajouté à 290 mg (1 mmol) de 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)SiF racémique en solution dans 6 cm³ d'éther. Le 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)SiF est préparé à partir du 1-NpPh(CH₂=CHCH₂)Si(O-t-Bu) [5].

La réaction est suivie par CPV.

Temps de réaction	10 min	30 min	50 min	2 h	8 h
Rdt. en 1-NpPh(CH ₂ =CHCH ₂)SiOMen	<1%	<1%	<1%	<1%	~4%

Action de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$ sur le 1-NpPhSi(F)OMen. A 406 mg (1 mmol) de 1-NpPhSi(F)OMen en solution dans l'éther on ajoute 1.2 mmol de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$ (volume total de la solution 7 cm^3).

La réaction est suivie par CPV.

Temps de réaction	10 min	30 min	50 min	2 h
Rdt. en 1-NpPh($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)SiOMen	37%	76%	89%	>95%

Préparation du ferrocenyl 1-naphtyl éthoxy fluorosilane (Fc-1-NpSi(F)OEt)

A 96 mg d'éthanol absolu (2 mmol) mélangé à 5 cm^3 de benzène, on ajoute 500 mg (1.4 mmol) de Fc-1-NpSi(H)F [α]_D -77° [4] solide puis du nickel de Raney juste activé (lavé à l'acide acétique, à l'éthanol absolu et au cyclohexane) un dégagement d'hydrogène apparaît immédiatement et le Fc-1-Np Si(H)F se dissout à mesure que la réaction s'avance.

Après filtration du nickel, la solution benzénique est concentrée et traitée en CCM. On isole 330 mg de Fc-1-NpSi(F)OEt [α]_D -64° (c benzène 4.7) (Rdt. 60%). Analyse: Trouvé: C, 65.48; H, 5.15; Fe, 13.87; F, 4.98%. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FeSiOF}$ calc.: C, 65.34; H, 5.19; Fe, 13.86; F, 4.70%.

RMN (C_6D_6): >7.1 (7H massif naphtyl); 4.5 à 3.6 (11H massif ferrocenyl et SiOCH_2); 1,2 à 0.95 (3H triplet CH_3).

Préparation du ferrocenyl 1-naphtyl phényl éthoxy silane

(a) *Action du phényl lithium.* 1 mmol de PhLi en solution étherée est additionné à 340 mg (0.8 mmol) de Fc-1-NpSi(F)OEt [α]_D -64° . On suit l'avancement de la réaction par CCM analytique (temps de contact 1 h). On isole 285 mg de Fc-1-NpPhSiOEt (Rdt. 74%) [α]_D $+19^\circ$ (c 6 benzène). A l'issue de plusieurs recristallisations dans le pentane on obtient le produit de rotation maximum F_{inst} 97–98°C, [α]_D $+27.5$ (c 6 benzène). Analyse: Trouvé: C, 72.05; H, 5.60; Fe, 11.88. $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{FeOSi}$ calc.: C, 72.73; H, 5.63; Fe, 12.12%.

RMN (C_6D_6): >7 (12H protons aromatiques); 4.2 et 3.98 (9H, 2 singulet ferrocényle); centré sur 3.78 (2H quadruplet $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$) centré sur 1.16 (3H triplet $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$).

(b) *Action du phényl lithium dans la TMED.* On ajoute 0.2 cm^3 de TMED (1.3 mmol) à 0.55 mmol de PhLi en solution étherée. A cette solution sont ensuite additionnés 250 mg de Fc-1-NpSi(F)OEt [α]_D -64° (0.5 mmol). Après traitement habituel sont isolés 140 mg de Fc-1-NpPhSiOEt (Rdt. 60%) [α]_D $+14.4^\circ$ (c 14 benzène) identifié à l'échantillon authentique.

(c) *Action du phényl lithium dans le HMPT.* A 180 mg de Fc-1-NpSi(F)OEt (0.46 mmol), [α]_D (benzène) -64° en solution étherée est ajouté 0.65 mmol de PhLi en solution dans de l'éther contenant 0.65 mmol de HMPT (fraichement distillé). On isole 123 mg de Fc-1-NpPhSiOEt [α]_D $+15.5^\circ$ (c 9 benzène) (Rdt. 64%) identique à l'échantillon authentique.

(d) *Action de l'éthylate de lithium sur le Fc-1-NpPhSiF.* On prépare 0.6 mmol de EtOLi par action de 0.6 mmol de n-BuLi sur 28 mg d'éthanol absolu, on ajoute ensuite 260 mg (0.6 mmol) de Fc-1-NpPhSiF [α]_D -13.2° en solution dans l'éther. L'avancement de la réaction est suivie par CCM analytique; on ne voit apparaître de tache correspondant au Fc-1-NpPhSiOEt qu'au bout de 2 h et 30 min. Au bout de 24 h, la séparation chromatographique permet

d'obtenir 37 mg de Fc-1-NpPhSiF non transformé (Rdt. 14%) et 64 mg de Fc-1-NpPhSiOEt $[\alpha]_D +8.5^\circ$ (c benzène 6.4) (Rdt. 24%) identifié à un échantillon authentique.

(e) A partir du Fc-1-NpPhSiH. A 630 mg de Fc-1-NpPhSiH (1.5 mmol) $[\alpha]_D -15.6^\circ$ préparé selon la méthode décrite [12] en solution dans 5 cm³ de benzène, on ajoute 3 mmol d'éthanol anhydre et du nickel de Raney fraîchement activé (temps de contact 12 h). On isole 200 mg (Rdt. 29%) de Fc-1-NpPhSiOEt $[\alpha]_D +18^\circ$ (c 7.6 benzène) identifié au produit préparé précédemment.

Préparation du ferrocényl 1-naphtyl allyl éthoxy silane

(a) Action de CH₂=CHCH₂Li. On ajoute 1.1 mmol solution de CH₂=CHCH₂Li fraîchement préparée à 400 mg (1 mmol) de Fc-1-NpSi(F)OEt $[\alpha]_D -64^\circ$ dissous dans 10 cm³ d'éther (temps de contact 1 h). On isole 330 mg de Fc-1-Np-(CH₂=CHCH₂)SiOEt (Rdt. 78%) sous forme d'huile $[\alpha]_D -3.5^\circ$ (c benzène 8.8). Analyse: Trouvé: C, 70.40; H, 6.16. Poids mol. 426. C₂₅H₂₆FeSiO calc.: C, 70.42; H, 6.10%.

RMN (C₆D₆): >7 (7H massif 1-Np); 5.8 à 6.12 (1H, multiplet CH=CH₂); triplet centré sur 5 (2H CH=CH₂); 2 singulets à 3.98 et 4.17 (9H, Fc); quadruplet centré sur 3.73 (2H, OCH₂); doublet centré sur 2.35 (2H, SiCH₂CH=); triplet centré sur 1.18 (3H, OCH₂CH₃).

(b) Action de CH₂=CHCH₂MgBr. A partir de 330 mg (0.8 mmol) de Fc-1-NpSi(F)OEt $[\alpha]_D -64^\circ$ et de 0.9 mmol de CH₂=CHCH₂MgBr, on isole 110 mg de Fc-1-Np(CH₂=CHCH₂)SiOEt (Rdt. 32%), identifié à l'échantillon authentique, $[\alpha]_D -1.9^\circ$ (c benzène 11).

Préparation du ferrocényl 1-naphtyl(phényl éthynyl)éthoxy silane

A 0.8 mmol de PhC≡CLi en solution étherée, on additionne 320 mg (0.75 mmol) de Fc-1-NpSi(F)OEt $[\alpha]_D -64^\circ$ (temps de contact 1 h). Le traitement fournit 325 mg de Fc-1-Np(PhC≡C)SiOEt (Rdt. 89%) $[\alpha]_D -6.4^\circ$ (c benzène 3).

Spectre de masse: m/e trouvé 486 pour C₃₀H₂₆SiOFe 486.

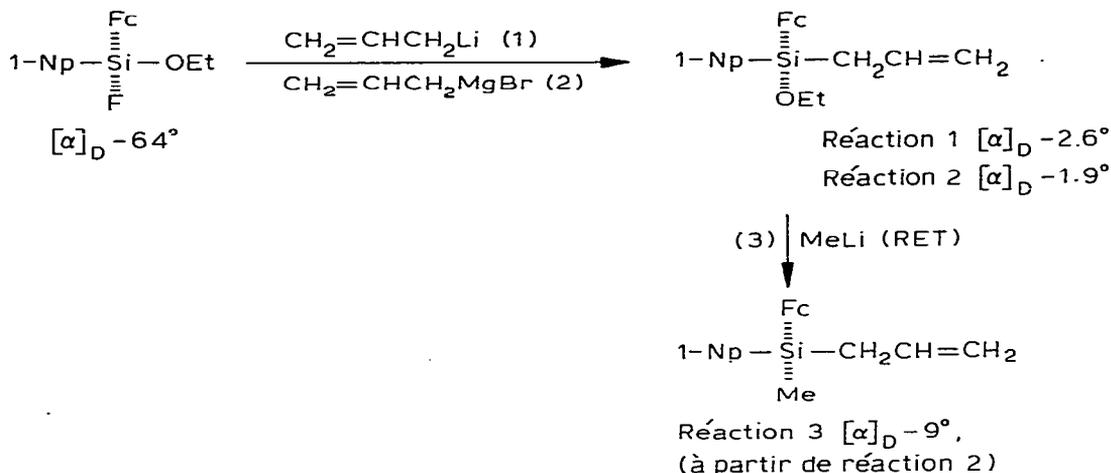
RMN (C₆D₆): de 6.9 à 8.93 (12H, massif protons aromatiques) 4.1 (5H singulet, Fc); 3.8 à 5.7 (6H multiplet OCH₂ et C₅H₄); triplet centré sur 1.22 (3H, CH₃).

IR (CCl₄): ν(C≡C) 2160 cm⁻¹.

La stéréochimie des réactions est la suivante. Par action du MeLi sur le Fc-1-Np(CH₂=CHCH₂)SiOEt $[\alpha]_D -2.6^\circ$ on obtient avec rétention de configuration le Fc-1-Np(CH₂=CHCH₂)MeSi $[\alpha]_D -9.6^\circ$ de configuration absolue connue [1]. La configuration absolue du Fc-1-Np(CH₂=CHCH₂)SiOEt est par suite connue, et la stéréochimie des réactions 1 et 2 est obligatoirement de l'inversion de configuration.

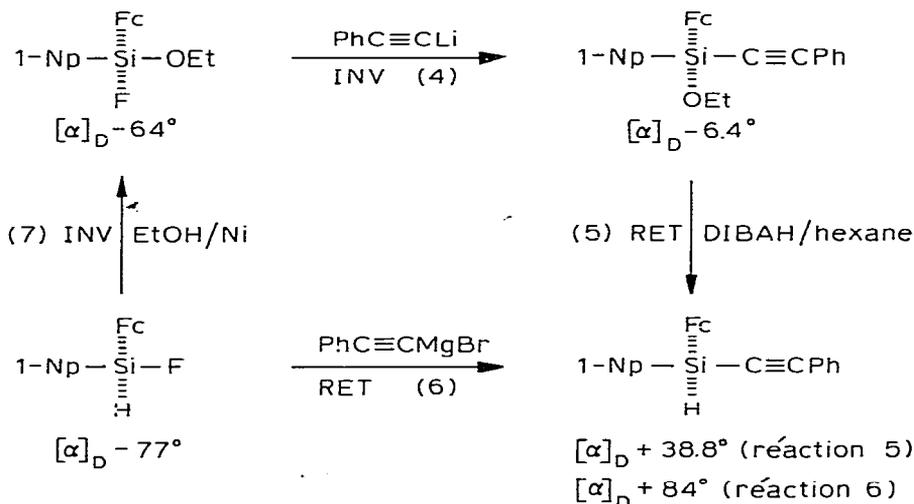
La configuration absolue du Fc-1-NpSi(H)F est connue [1]; la réaction 7 s'effectue avec inversion de configuration tandis que l'étape 6 conduit à la rétention [1].

De plus, il est établi que le (i-Bu)₂AlH en solution dans l'hexane réduit les alcoxy-silanes avec rétention de configuration [18]. Cette suite de réactions fixe les configurations absolues du Fc-1-Np(PhC≡C)SiH et du Fc-1-Np(PhC≡C)SiOEt



et par suite il en résulte que la réaction 4 correspond à une inversion de configuration.

SCHEMA 2



Préparation du ferrocényl 1-naphtyl allyl méthyl silane

Une solution étherée de MeLi (1.5 mmol) est ajoutée à 330 mg de Fc-1-Np-(CH₂=CHCH₂)SiOEt (0.85 mmol) [α]_D -3.5°. On sépare 230 mg de Fc-1-Np-(CH₂=CHCH₂)MeSi [α]_D -9.6° (c benzène 5) identifié à un échantillon authentique [1].

Préparation du ferrocényl 1-naphtyl phényl éthyne silane

A partir du Fc-1-Np(PhC≡C)SiOEt. A 240 mg de Fc-1-Np(PhC≡C)SiOEt (0.5 mmol) [α]_D -6.4° en solution dans 5 cm³ d'hexane est ajoutée 0.7 mmol d'une solution de diisobutylaluminium dans l'hexane.

Après hydrolyse acide et CCM on isole 105 mg de Fc-1-Np(PhC≡C)SiH [α]_D +38.8° identifié à un échantillon authentique [1].

Bibliographie

- 1 C. Brelière, R.J.P. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 107.
- 2 (a) F.H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 70; (b) K. Mislow, *ibid.*, 3 (1970) 321; (c) S. Trippett, *Pure Appl. Chem.*, 40 (1974) 595.
- 3 (a) L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862; (b) L.H. Sommer et W.D. Korte, *ibid.*, 89 (1967) 5802; (c) R.J.P. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1497; (d) *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229; (e) R.J.P. Corriu et J. Masse, *ibid.*, 34 (1972) 221; (f) 35 (1972) 51; (g) R.J.P. Corriu et G. Lanneau, *ibid.*, 67 (1974) 243; (h) R.J.P. Corriu, C. Guerin et J. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 75; (i) *J. Chem. Res. (S)* (1977) 160; (M) (1977) 1877.
- 4 R.J.P. Corriu et B. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 407.
- 5 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 299.
- 6 C. Brelière, R.J.P. Corriu et G. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 906.
- 7 J.M. Lehn, *Struct. Bonding*, 16 (1973) 1.
- 8 Y. Jeannin et F. Dahan, résultats non publiés.
- 9 R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G.L. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.
- 10 R.J.P. Corriu et C. Guerin, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 165 et réf. citées.
- 11 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) C25.
- 12 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 161.
- 13 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7061.
- 14 P. Jolibois, *C.R. Acad. Sci. Paris.*, 155 (1912) 213.
- 15 G. Lanneau, Thèse Montpellier, 1972, p. 54.
- 16 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 3102.
- 17 E.C. Ashby et J. Prather, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 729.
- 18 L.H. Sommer, J. McLick et C.M. Golino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 669.
- 19 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.