

METHYLPHENYLTRIPHENYLGERMYLSILANES FONCTIONNELS OPTIQUEMENT ACTIFS

I. SYNTHÈSE ET STÉROCHIMIE

R.J.P. CORRIU*, S. OULD-KADA et G. LANNEAU

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-Cedex (France)

(Reçu le 9 décembre 1982)

Summary

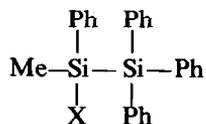
The structure of the unsymmetric compound MePh(X)SiGePh_3 ($X = \text{H, F, Cl, OR}$) has been resolved. The stereochemistry of nucleophilic substitutions at silicon is not changed with Ph_3Ge as substituent. Stereochemical correlations allow the determination of absolute configurations.

Résumé

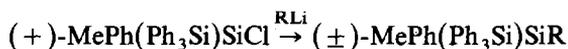
Le modèle dissymétrique MePh(X)SiGePh_3 ($X = \text{H, F, Cl, OR}$) a été dédoublé. La présence du groupement Ph_3Ge ne modifie pas la stéréochimie des substitutions nucléophiles au niveau du silicium. Les corrélations stéréochimiques permettent d'accéder aux configurations absolues.

L'étude des composés à liaison Si–Si ou Ge–Ge s'est particulièrement développée ces dernières années [1,2]. En particulier, la réactivité des polysilanes linéaires ou cycliques [3,4] a fait l'objet de nombreux travaux. Les réactions de coupure peuvent être groupées en 3 catégories. (i) les coupures électrophiles correspondant à l'action des halogènes ou des agents d'oxydation [5], (ii) les coupures nucléophiles, essentiellement l'action d'organométalliques ou d'alcoolates [6], (iii) les coupures provoquées par les métaux alcalins [7–12].

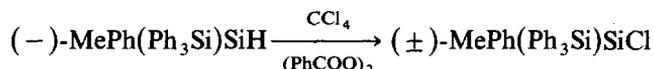
Sommer et Rosborough ont préparé le premier disilane asymétrique fonctionnel [13]:



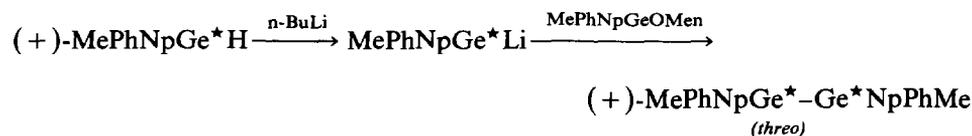
Les substitutions nucléophiles sont stéréospécifiques. Les auteurs n'observent pas de modification importante de stéréochimie due à la présence du groupement Ph_3Si directement lié au silicium asymétrique fonctionnel. Toutefois, deux réactions sont notables. C'est, d'une part, l'action des organolithiens sur le chlorosilane. Cette réaction procède avec racémisation totale au niveau des produits formés ($\text{R} = 1\text{-Np}$ ou $\text{neo-C}_5\text{H}_{11}$)



D'autre part, l'instabilité optique du radical a été notée par Sakurai [14].



Carré et Corriu ont récemment montré que les germyllithiums asymétriques étaient susceptibles de réagir de manière stéréospécifique sur les organogermanes fonctionnels optiquement actifs [15,16].



Nous avons donc envisagé la préparation et l'étude du comportement stéréochimique de composés ayant un atome de silicium fonctionnel optiquement actif, lié à un atome de germanium.

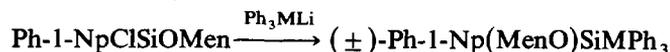
Dans le présent mémoire, nous décrivons la synthèse de nouveaux composés bimétalliques fonctionnels à liaison >Si-Ge< . Le modèle $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{Si}^*\text{X}$ est préparé et étudié ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OMe}, \text{OMeN}$). Par corrélations chimiques, nous accédons à la configuration absolue des composés.

I. Synthèse

La préparation de silanes bifonctionnels optiquement actifs ayant été décrite, il était tout à fait raisonnable d'envisager la synthèse de germylsilanes fonctionnels par action stéréosélective du triphénylgermyllithium sur l'une des 2 fonctions de tels composés. Une autre possibilité, beaucoup plus aléatoire consistait à préparer un modèle fonctionnel à liaison >Si-Ge< , susceptible d'être dédoublé. Nous avons successivement considéré les deux méthodes.

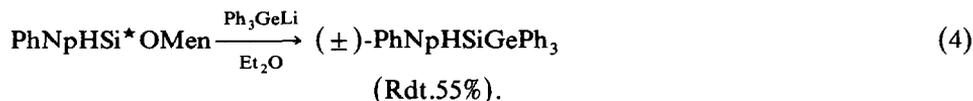
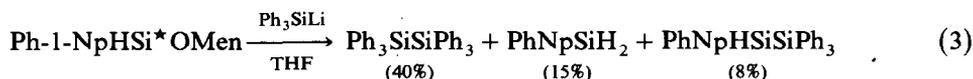
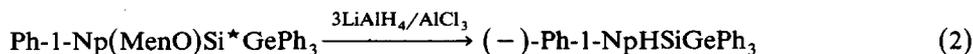
Action des anions Ph_3Ge^- et Ph_3Si^- sur des organosilanes bifonctionnels optiquement actifs

Nous avons fait réagir R_3SiLi ou R_3GeLi sur un dérivé silicié bifonctionnel optiquement actif $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}^*\text{XY}$, de façon à obtenir un système bimétallique monofonctionnel avec possibilité de conservation de l'activité optique. Nous avons plus précisément utilisé Ph_3SiLi et Ph_3GeLi que nous avons fait réagir sur le phényl-1-naphtylchlorométhoxysilane, et le phényl-1-naphtylméthoxysilane déjà décrits [17] (réactions 1-4).

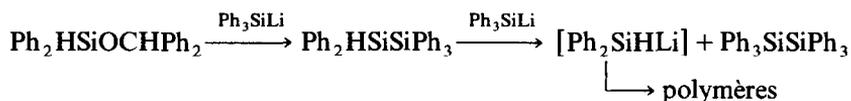


($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$)

(1)



A partir du chlorosilane (réaction 1) nous obtenons toujours le mélange de diastéréoisomères quel que soit l'organométallique ($\text{Ph}_3\text{SiLi}/\text{THF}$ ou $\text{Ph}_3\text{GeLi}/\text{Et}_2\text{O}$). Toutefois, lorsque $M = \text{Ge}$ nous avons pu effectuer la séparation des diastéréoisomères par cristallisation fractionnée. La réduction du menthoxygermylsilane avec $3\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ conduit (réaction 2) au dérivé bimétallique de très faible activité optique, $(-)\text{-Ph-1-Np}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$, $[\alpha]_D -0.2^\circ$. L'action de Ph_3SiLi sur le $\text{Ph-1-NpHSi}^*\text{OMen}$ (réaction 3) ne donne que 8% du produit attendu. Par contre, nous observons la formation d'hexaphényldisilane et de phénylnaphtylsilane, qui proviennent de réactions secondaires d'échange, comme l'a montré Gilman [18]:



L'action de Ph_3GeLi (réaction 4) est plus sélective, et l'on obtient essentiellement le dérivé bimétallique (Rdt. 55%). Le produit obtenu est racémique.

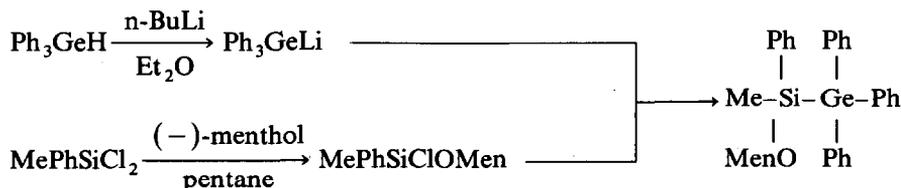
Préparation du méthylphényl(triphénylgermyl)menthoxysilane

Cette méthode correspond à la synthèse d'un système bimétallique fonctionnel, qui est dédoublé sous forme de deux diastéréoisomères séparés par cristallisation fractionnée.

Nous avons choisi comme modèle le méthylphényl(triphénylgermyl)menthoxysilane (I). Deux raisons nous ont incités à utiliser Ph_3GeLi comme réactif de départ: il peut être facilement préparé dans l'éther anhydre, ce qui évite les réactions secondaires dues aux solvants tels que le THF [9]; et il donne assez peu de réaction d'échange métal-halogène [18,19].

Le germysilane I est obtenu en faisant réagir Ph_3GeLi sur le méthylphénylchloromenthoxysilane [13], selon le Schéma 1.

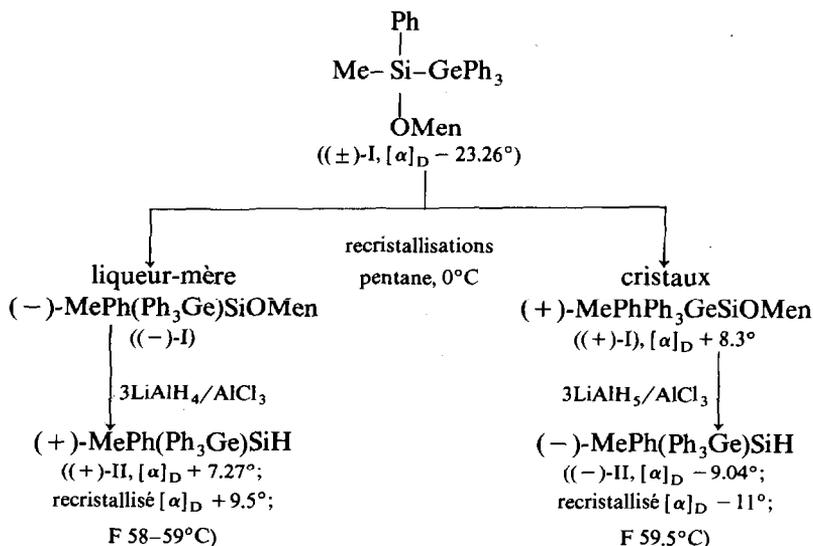
SCHEMA 1



Les deux diastéréoisomères sont ensuite séparés par cristallisation dans la pentane, à 0°C . Ils sont recristallisés jusqu'à activité optique constante ($[\alpha]_D +8.3^\circ$); (F 85.5–86.5°C). La réduction par $3\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ des cristaux ($[\alpha]_D +8.3^\circ$) d'une

part et de la liqueur-mère ($[\alpha]_D - 55^\circ$) d'autre part conduit au méthylphényltriphénylgermysilane (II), respectivement $[\alpha]_D - 9.04^\circ$ et $[\alpha]_D + 7.27^\circ$ (Schéma 2).

SCHEMA 2



Remarque: Nous observons une certaine instabilité optique du silane II en fonction de la température. Par exemple, le composé II, $[\alpha]_D + 9^\circ$, est totalement racémisé après chauffage à 220°C pendant 1 heure, sous pression réduite.

Préparation des germysilanes chiraux fonctionnels

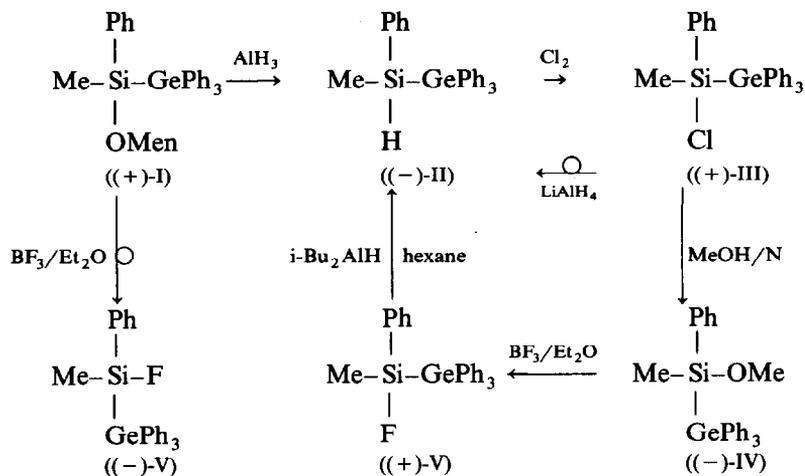
A partir du menthoxygermysilane I, nous avons préparé un certain nombre de dérivés fonctionnels. Les différentes réactions sont résumées dans le Schéma 3.

Les attributions de stéréochimie sont faites par extension des résultats précédemment acquis dans le cas des monosilanes fonctionnels [20,25]. Elles sont confirmées par corrélations chimiques.

L'action du chlore avec le germysilane (-)-II ($[\alpha]_D - 9.04^\circ$) donne stéréospécifiquement le (+)-méthylphényl(triphénylgermyl)chlorosilane (III, $[\alpha]_D + 9.01^\circ$, $[\alpha]_D$ max + 10.45°). Nous considérons que la chloration procède avec rétention de configuration [20]. De manière à confirmer cette attribution de stéréochimie, nous effectuons la réduction de (+)-III ($[\alpha]_D + 9.01^\circ$) par LiAlH₄, conduisant à (+)-II ($[\alpha]_D + 9^\circ$).

L'action du méthanol, en présence de cyclohexylamine, sur le chlorosilane (+)-III ($[\alpha]_D + 9.01^\circ$) conduit au méthoxysilane (-)-IV, $[\alpha]_D - 13.9^\circ$, avec inversion de configuration [20]; (recristallisé, $[\alpha]_D - 18.3^\circ$; F 76-76.5°C). En faisant réagir BF₃-Et₂O sur le méthoxysilane (-)-IV, $[\alpha]_D - 13.9^\circ$, nous obtenons le fluorosilane (+)-V, $[\alpha]_D + 2.7^\circ$ (recristallisé $[\alpha]_D + 5.0^\circ$). Par analogie [20] nous admettons que la réaction s'effectue avec inversion de configuration, d'où l'attribution de même configuration aux dérivés (+)-V et (-)-II. La corrélation chimique est apportée en considérant la réduction de (+)-V en (-)-II par l'i-Bu₂AlH/hexane qui est connu

SCHEMA 3



[20] pour réagir avec rétention de configuration sur toutes les fonctions SiX. Nous présentons dans le Tableau 1 les caractéristiques physiques des germysilanes fonctionnels auxquels nous attribuons la même configuration relative.

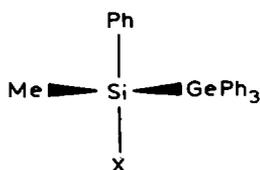


TABLEAU 1

No	X	$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{max}}$	F(°C)	Configuration
I	(+)-OMen	+8.3°	85-86.5	S
II	(-)-H	-11°	58-59	S
III	(+)-Cl	+10.45°	78-79	S
IV	(+)-OMe	+18.3°	76-76.5	S
V	(+)-F	+5°	69-71	S

II. Stéréochimie

L'étude stéréochimique des monosilanes fonctionnels a permis de montrer que l'environnement des substituants autour de l'atome de silicium n'influe pas directement sur la stéréochimie [20-25]. Le seul facteur structural capable de modifier la stéréochimie est la tension de cycle qui favorise la rétention [20]. L'effet du groupement triphénylsilyle lié au silicium fonctionnel a été étudié par Sommer et Rosborough [13]. L'action des organométalliques sur le chlorodisilane n'est pas stéréospécifique. Par contre, les hydrures métalliques ont un comportement tout à fait analogue sur les monosilanes et le disilane fonctionnels.

Nous avons donc étudié la réactivité de ces deux types d'agents nucléophiles sur les germysilanes. La stéréochimie de la réduction des dérivés $\text{R}_2(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiX}$ est étudiée en fonction du caractère nucléophile de l'hydruire métallique. L'action des organométalliques permet d'accéder à des composés de configuration absolue connue.

TABLEAU 2

$$\text{REDUCTION DE } \text{Me}-\overset{\text{Ph}}{\underset{\text{X}}{\text{Si}^*}}-\text{GePh}_3 \rightarrow \text{Me}-\overset{\text{Ph}}{\underset{\text{H}}{\text{Si}^*}}-\text{GePh}_3^a$$

\geq SiX	Réactif	Solvant	Silane [α] _D max \pm 11°	Stéréochimie
(+)-SiCl	LiAlH ₄	Et ₂ O	+ 10.45	97.5% IN
(-)-SiF		Et ₂ O	- 0.75	53% IN
(-)-SiOMe		Et ₂ O	+ 4.75	71.5% RN
(+)-SiF	AlCl ₃ /3AlH ₄ Li	Et ₂ O	- 1.76	58% RN
(+)-SiOMen		Et ₂ O	- 9.04	91% RN
(-)-SiOMe		Et ₂ O	+ 10.75	98.9% RN
(+)-SiCl	i-Bu ₂ AlH	Et ₂ O ^b	+ 8.7	90% IN
(+)-SiF		Hexane	- 11	100% RN
(+)-SiOMen		Hexane	- 10.74	98.8% RN
(-)-SiOMe		Hexane	+ 10.47	97.6% RN

^a Les stéréochimies sont définies en considérant l'activité optique maximum de (+)-MePh(Ph₃Ge)SiH ([α]_D + 11.0°, hexane, F 59°C). ^b Dans le cas du chlorosilane, la réaction avec i-Bu₂AlH n'a lieu que dans l'éther.

A. Stéréochimie des réductions

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'action des hydrures. L'examen du Tableau 2 montre que la stéréochimie des réactions de réduction est orientée par deux facteurs.

(i) *La nature de la fonction X.* Il a été montré dans des travaux antérieurs [20,21] que la nature de X influe sur la stéréochimie des réductions. Dans le cas présent, nous observons que l'inversion prépondérante a lieu selon la séquence (IN) Cl > F > OMen \geq OMe (RN) *. Par exemple, LiAlH₄ réagit avec 97.5% d'inversion sur le chlorosilane, 53% IN sur le fluorosilane et 71.5% RN sur le méthoxysilane.

(ii) *La nature de l'hydrure.* D'une manière générale, nous constatons la rétention préférentielle suivant la séquence: (IN) LiAl₄ < AlCl₃/3LiAlH₄ < i-Bu₂AlH - hexane (RN).

Par exemple, dans le cas du fluorosilane, nous relevons les pourcentages respectifs. 53% IN, 58% RN, 100% RN. L'ordre que nous observons correspond à une variation continue du caractère électronique du nucléophile [22]. La présence du groupe Ph₃Ge, lié à l'atome de silicium, ne modifie pas le comportement stéréochimique des différentes fonctions, par rapport aux dérivés précédemment étudiés. Toutefois, dans le cas présent, de très faibles changements de structure au niveau du nucléophile peuvent inverser la stéréochimie.

Action des organométalliques

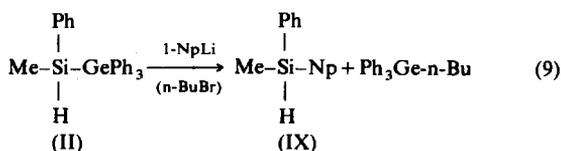
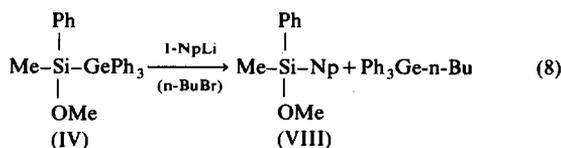
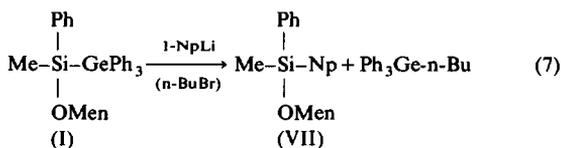
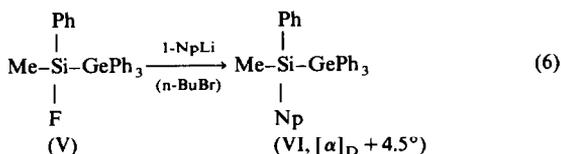
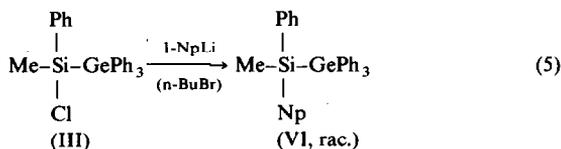
Nous avons essentiellement étudié la réaction du groupement 1-naphtyle sur les

* IN = inversion, RN = rétention.

différents germysilanes. Nous obtenons une série de composés accessibles par d'autres voies, afin de permettre les corrélations chimiques. Vis-à-vis de nos modèles, le réactif de Grignard est étonnamment peu réactif: 1-NpMgBr/THF ne réagit pas sur le chlorosilane, bien que le Cl soit considéré comme un très bon groupe partant.

Les résultats obtenus avec le naphthyllithium sont résumés dans le Schéma 4.

SCHEMA 4



Nous remarquons que seules les réactions 5, 6 donnent de la substitution. Dans le premier cas, nous obtenons un dérivé tétrasubstitué VI racémique, alors que dans la réaction 9, le produit VI présente une certaine activité optique. Dans le cas des fonctions SiOR et SiH (réactions 7-9) nous observons exclusivement la coupure de la liaison Si-Ge conduisant aux produits VII, VIII, IX optiquement actifs. Cette réaction de coupure qui possède les caractéristiques d'une substitution nucléophile sur le silicium avec déplacement de Ph_3Ge comme groupe partant sera discutée dans le mémoire suivant.

En bref, nous pouvons dire ici que le comportement chimique des produits étudiés s'explique par une compétition entre Si-X et Si-GePh_3 à subir la substitution nucléophile sous l'action de l' α -naphthyllithium. Avec les bons groupes partants ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), c'est la fonction Si-X qui est substituée. Par contre, avec les mauvais groupes partants ($\text{X} = \text{H}, \text{OCH}_3$), c'est la liaison Si-Ge qui est clivée.

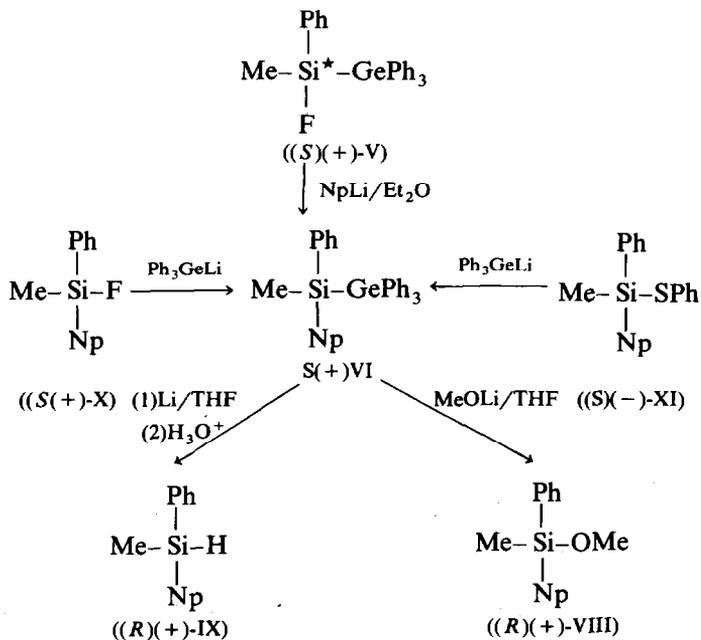
Corrélations de configurations

En s'appuyant sur le fait que la réaction du fluorogermysilane avec le naphtyllithium présente une certaine stéréosélectivité, nous avons effectué un ensemble de corrélations stéréochimiques dans le but de relier la configuration des composés bimétalliques que nous avons préparés à la série connue du MePhNpSiH [23]. Les résultats stéréochimiques sont résumés dans le Schéma 5. L'action de Ph₃GeLi sur (+)-MePhNpSiF (X) et (-)-MePhNpSiSPh (XI) qui sont des produits de configuration connue [24], permet de synthétiser le dérivé tétrasubstitué (+)-MePhNpSi-GePh₃ (VI). Par contre, l'action de Ph₃GeLi sur (+)-MePhNpSiCl conduit au germysilane complètement racémisé.

Le caractère ambident des fonctions F ou SR, qui peuvent donner de la rétention ou de l'inversion selon la nature du nucléophile, ne nous permet pas de déterminer de façon directe la configuration du composé tétrasubstitué (+)-VI.

Celle-ci est obtenue par dégradation stéréospécifique du composé, et plus précisément par coupure de la liaison Si-Ge.

SCHEMA 5



L'action du lithium dans le THF, suivie d'une hydrolyse après 13 h de contact donne essentiellement (+)-MePhNpSiH (IX) et Ph₃GeH.

L'action de MeOLi/THF conduit, après hydrolyse, à (+)-MePhNpSiOMe (VIII). Les deux silanes obtenus, (+)-VIII et (+)-IX, ont même configuration. Leur configuration absolue est connue [23,24]. Il s'ensuit que les deux réactions s'effectuent avec la même stéréochimie. La stéréochimie de la coupure d'un disilane par Li/THF, effectuée dans un cas analogue [12], procède avec rétention de configuration. Si nous admettons que la stéréochimie de la coupure de la liaison Si-Ge de (+)-VI par Li/THF est aussi de la rétention, nous devons conclure que l'action de MeOLi/THF procède avec cette même stéréochimie. Notons que cette rétention est

tout à fait raisonnable, compte-tenu de nos connaissances sur la stéréochimie des substitutions nucléophiles des organosilanes [17,20]. En effet, MeOLi/THF est considéré comme un réactif "dur". Les alcoolates réagissent sur les liaisons Si-OR, Si-F avec rétention de configuration.

A partir de ces résultats, puisque la configuration absolue de VIII et IX est connue, nous concluons que le dérivé tétrasubstitué (+)-MePhNpSiGePh₃ (VI) possède la configuration *S*.

Il est raisonnable de considérer que l'action du naphtyllithium sur le fluorogermysilane procède avec rétention de configuration, par analogie avec les résultats trouvés par Sommer dans le cas des fluorosilanes acycliques [25]. Il en découle que le (+)-fluorogermysilane (V) a la configuration *S*. De la même façon, nous attribuons la configuration *S* à tous les composés fonctionnels reportés dans le Tableau 1.

Incidentement, nous pouvons signaler que, connaissant la configuration du fluorosilane (+)-X, du thiophénoxysilane (-)-XI et du dérivé tétrasubstitué (+)-VI, il en découle que l'action de Ph₃GeLi sur les groupements peu labiles F et SPh procède avec rétention de configuration.

Partie expérimentale

Techniques générales

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les mélanges réactionnels sont hydrolysés en milieu acide, la phase organique est extraite, séchée sur sulfate de sodium et les solvants éliminés. Les produits sont distillés sous pression réduite ou purifiés par cristallisation.

Les chromatographies sur plaques préparatives (CCM) sont effectuées sur gel de silice Kieselgel PF 254 avec comme éluant un mélange benzène/éther de pétrole 10/90. Les chromatographies en phase vapeur (CPV) sont effectuées sur une colonne SE 30 1.50 m ou QF.1 1.50 m. Les déplacements chimiques RMN sont exprimés en δ (ppm) par rapport au TMS (référence interne) en solvant CCl₄, CDCl₃ ou C₆D₆. Les activités optiques correspondent à des concentrations en silane de l'ordre de 10 mg/ml.

Préparation de MePh(Ph₃Ge)SiOMe (I)

A 0.1 mole (31.05 g) de méthylphénylchlorométhoxysilane [13] dissous dans de l'éther anhydre est ajouté un équivalent de triphénylgermyllithium [10].

La réaction est effectuée sous azote, à température ambiante. Après 3 h d'agitation, le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu légèrement acide en présence de chlorure d'ammonium. Après traitement usuel, le produit brut est distillé sous pression réduite (Eb 235°C/0.1 mmHg). On obtient 46.58 g de produit $[\alpha]_D - 23.3^\circ$ (hexane). Rdt. 80%.

Afin de séparer les deux diastéréoisomères, on met le distillat à cristalliser dans 3 volumes de pentane, à 0°C. On isole 16.3 g de cristaux (F 85-86°C) avec $[\alpha]_D + 7^\circ$. Rdt. 35%. Plusieurs recristallisations ont permis d'obtenir des cristaux (F 86-86.5°C, $[\alpha]_D \text{ max } + 8.3^\circ$). La liqueur-mère présente une activité optique $[\alpha]_D - 55^\circ$.

Caractéristiques physiques. RMN δ (ppm) (CCl₄): 20 protons aromatiques $\delta > 7$. Multiplet à 3.15-3.65 (1H du méthoxyle). Massif 0.4-1.8 (21 protons dûs au méthoxyle et au CH₃). IR: $\nu(\text{Si-O})$ 1030-1080 cm⁻¹, ν aromatiques 3000 cm⁻¹, $\nu(\text{Ge-Ph})$ 1080 cm⁻¹.

Préparation de MePh(Ph₃Ge)SiH (II)

Réduction de MePh(Ph₃Ge)SiOMen. A 0.02 mole (0.77 g) de LiAlH₄ en solution dans l'éther, on ajoute 0.895 g de AlCl₃. On porte à reflux pendant 0.5 h. Ensuite on additionne, goutte à goutte, 0.01 mole (5.8 g) de MePh(Ph₃Ge)SiOMen ($[\alpha]_D - 49.9^\circ$).

Après traitement et élimination du menthol par distillation sous pression réduite, le produit est mis à cristalliser dans deux volumes de pentane. On obtient 3.07 g de cristaux (F 58–59°C) $[\alpha]_D + 7^\circ$, Rdt. 70%. Plusieurs recristallisations permettent d'aboutir au silane avec $[\alpha]_D + 10.9^\circ$.

A partir de MePh(Ph₃Ge)SiOMen ($[\alpha]_D + 7.3^\circ$), nous obtenons MePh(Ph₃Ge)-Si*H ($[\alpha]_D - 8^\circ$). Plusieurs recristallisations conduisent au silane de rotation constante $[\alpha]_D - 11^\circ$. RMN δ (ppm) (CCl₄): 20 protons aromatiques $\delta > 7$, doublet δ 0.6 (CH₃), quadruplet δ 4.85 (\rightarrow Si-H). IR: ν (Si-H) 2100 cm⁻¹, ν (Ge-Ph) 1080 cm⁻¹. Spectre de masse: pic moléculaire $m/e = 425$. Trouvé: C, 70.63; H, 5.64. C₂₅H₂₄SiGe calc.: C, 70.77; H, 5.69%.

Préparation du méthylphényl(triphénylgermyl)chlorosilane (III)

On met en solution dans CCl₄ 14 mmoles de MePh(Ph₃Ge)SiH ($[\alpha]_D - 9^\circ$). On fait barboter du chlore gazeux dans la solution à 0°C jusqu'à coloration vert-jaune. On chasse l'excès de chlore sous pression réduite. Le solvant est éliminé. Le produit brut est mis à cristalliser dans du pentane. On récupère 5.5 g de cristaux (F 78–79°C) $[\alpha]_D + 9^\circ$ hexane. Rdt. 85%. RMN δ (ppm) (CCl₄): 20 protons aromatiques $\delta > 7$, singulet δ 0.88 (CH₃).

Préparation du méthylphényl(triphénylgermyl)méthoxysilane (IV)

A 0.9 mmole de MePh(Ph₃Ge)SiCl ($[\alpha]_D + 9^\circ$) dans l'éther on ajoute, goutte à goutte et à température ambiante, un mélange stoechiométrique de méthanol et de cyclohexylamine.

Après filtration, le solvant est éliminé sous pression réduite. Il se forme aussitôt 3.8 g de cristaux (F 76–76.5°C) avec $[\alpha]_D - 12.3^\circ$ (hexane). Rdt. 92%.

Après plusieurs recristallisations dans du pentane, on obtient une rotation maximum $[\alpha]_D - 18.3^\circ$. RMN δ (ppm) (CCl₄): 20 protons aromatiques $\delta > 7$, singulet δ 0.65 (CH₃), singulet δ 3.4 (O-CH₃).

Préparation de MePh(Ph₃Ge)SiF (V)

A 2 mmoles de MePh(Ph₃Ge)SiOMe dans l'éther on ajoute, goutte à goutte et à température ambiante, un équivalent de BF₃/Et₂O. $[\alpha]_D - 14.15^\circ$.

Le solvant est ensuite éliminé, sous pression réduite. On obtient un produit brut $[\alpha]_D + 2.2^\circ$ (hexane) qui est mis à cristalliser dans du pentane. On obtient 0.5 g de cristaux (F 68–71°C). $[\alpha]_D + 2.7^\circ$ (hexane). Rdt. 55%. IR ν (Si-F) 840 cm⁻¹.

Réactions de réduction des dérivés fonctionnels

(1) Réduction de MePh(Ph₃Ge)SiCl

Par LiAlH₄. A 2 mmoles de LiAlH₄ en solution dans de l'éther anhydre, on ajoute, goutte à goutte et à température ambiante, un équivalent de MePh(Ph₃Ge)SiCl ($[\alpha]_D + 9^\circ$) dissous dans le même solvant. Une heure après l'addition du chlorosilane, le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait selon les techniques habituelles.

On isole 0.8 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$, $[\alpha]_{\text{D}} + 9^\circ$ (hexane). Rdt. 90%.

Par i-Bu₂AlH. On met en solution dans l'éther 2.2 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$ $[\alpha]_{\text{D}} + 9.88^\circ$ auquel on ajoute à température ambiante 2.7 mmoles d'hydrure de diisobutylaluminium (2.75 ml d'une solution de 20% d'*i*-Bu₂AlH dans l'hexane). Après 3 h d'agitation, le mélange est hydrolysé et extrait selon les techniques habituelles. On isole 0.29 g de $\text{MePh}(\text{Ph}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ par chromatographie sur plaque préparative $[\alpha]_{\text{D}} + 8.22^\circ$ (hexane). Rdt. 31%.

(2) Réduction de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$

Par LiAlH₄. A 0.45 mole de LiAlH₄, on ajoute 0.45 mole de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$ ($[\alpha]_{\text{D}} - 2.19^\circ$). Après hydrolyse et extraction selon les méthodes habituelles on isole 0.18 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} + 0.7^\circ$ (hexane). Rdt. 93%.

La même réaction a été effectuée sur $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$ $[\alpha]_{\text{D}} + 4.3^\circ$. Après hydrolyse, on isole quantitativement $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} + 0.65^\circ$ (hexane).

Par iBu₂AlH. 2.5 mmoles de *i*-Bu₂AlH, soit 2.5 ml d'une solution de 20% *i*-Bu₂AlH dans l'hexane, sont ajoutées, à température ambiante, à 2 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$ ($[\alpha]_{\text{D}} + 2.43^\circ$) dissous dans de l'hexane anhydre. Après hydrolyse et extraction, on récupère 0.7 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} - 6.7^\circ$ (hexane). Rdt. 82%.

Par AlH₃. AlH₃ est préparé comme précédemment à partir de AlCl₃/3LiAlH₄. A 2 équivalents de AlH₃, on ajoute, goutte à goutte et à température ambiante, 4.5 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$ ($[\alpha]_{\text{D}} + 4^\circ$) dans l'éther. Après hydrolyse et extraction on récupère 0.9 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} - 1.4^\circ$ (hexane).

(3) Réduction de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMen}$

Par i-Bu₂AlH/hexane. A 3.5 mmoles de méthylphényl(triphénylgermyl)menthoxyasilane ($[\alpha]_{\text{D}} + 7^\circ$) dans l'hexane, on ajoute, 2 équivalents d'*i*-Bu₂AlH (hexane). Après traitement, le menthol est éliminé par distillation à 60°C, (0.1 mmHg). On obtient 1.1 g de méthylphényl(triphénylgermyl)silane, $[\alpha]_{\text{D}} - 9^\circ$ (hexane). Rdt. 80%.

Par LiAlH₄. 3.46 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMen}$ (2 g) sont ajoutées à température ambiante, à 3.46 mmoles de LiAlH₄ dans de l'éther anhydre, Au bout de 48 h, on hydrolyse à l'eau lourde. La phase organique est extraite, Après concentration, on récupère 2 g de Ph₃GeH et PhMeSiH₂. La CPV donne les mêmes résultats. RMN δ (ppm) CDCl₃: Ph₃GeH singulet δ 5.7, MePhSiH₂ triplet δ 0.36 (CH₃), quadruplet δ 4.3 (Si-H). IR: $\nu(\text{Ge-H})$ 2000 cm⁻¹, $\nu(\text{Si-H})$ 2100 cm⁻¹.

(4) Réduction de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$

Par AlH₃. A 4 mmoles de AlH₃ en solution dans l'éther, on ajoute, à température ambiante, 2 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ ($[\alpha]_{\text{D}} - 14.15^\circ$). Une heure après l'addition du méthoxyasilane, l'hydrolyse et l'extraction sont effectuées dans les conditions habituelles. On isole 0.8 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} - 4^\circ$ (hexane). Rdt. 94%.

Par LiAlH₄. A 2 mmoles (76 mg) de LiAlH₄ dans l'éther, on ajoute, à température ambiante, 2 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ ($[\alpha]_{\text{D}} - 15.4^\circ$). Après 5 minutes d'agitation, le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait selon les méthodes habituelles. On isole 0.8 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} + 4^\circ$ (hexane). Rdt. 94%.

Par i-Bu₂AlH/hexane. A 2.2 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ ($[\alpha]_{\text{D}} - 15.38$), on ajoute dans l'hexane à température ambiante, 2.5 mmoles d'*i*-Bu₂AlH sous forme

de 2.5 ml d'une solution de 20% $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$.

Après 1 h, on isole 0.75 g de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ $[\alpha]_{\text{D}} + 8.8^\circ$ (hexane). Rdt. 88%.

Action des organométalliques

Action de $\alpha\text{-NpLi}$. Le naphtyllithium est préparé dans l'éther anhydre à partir d'une réaction d'échange entre le bromure de naphtyle et un équivalent de $n\text{-butyllithium}$, à température ambiante.

$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$. A 4.5 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$ ($[\alpha]_{\text{D}} - 4^\circ$) on ajoute, à température ambiante, un équivalent de NpLi . Au bout de 3 h, le mélange réactionnel est traité selon la technique générale. On isole 2.43 g de produit brut qui est mis à cristalliser dans du pentane à 0°C . On isole 1.5 g de MePhNpSiGePh_3 $[\alpha]_{\text{D}} 0^\circ$. Rdt. 60%; F 136–139°C.

$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$. On traite 2.2 mmoles $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiF}$ ($[\alpha]_{\text{D}} + 5.7^\circ$) par 2.2 mmoles de naphtyllithium. Par cristallisation dans du pentane à 0°C , on isole 0.6 g de MePhNpSiGePh_3 (F 137–139°C) $[\alpha]_{\text{D}} + 4.5^\circ$ (hexane). Rdt. 50%. RMN $\delta(\text{CH}_3)$ 0.95 ppm.

$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$. Même mode opératoire que précédemment. On ajoute 3.5 mmoles $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ ($[\alpha]_{\text{D}} + 7^\circ$) à 6 mmoles de naphtyllithium. La RMN du brut permet d'identifier $\text{Ph}_3\text{Ge-n-Bu}$ et MePhNpSiOMe dans le rapport 50/50. Ce résultat a été confirmé par CPV.

Sur $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$. Même mode opératoire que précédemment. Dans l'action de 4 mmoles $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ ($[\alpha]_{\text{D}} + 18^\circ$) sur 6 mmoles $\alpha\text{-NpLi}$, on récupère un produit brut $[\alpha]_{\text{D}} - 2.65^\circ$ (hexane). La RMN permet d'identifier deux produits majoritaires: $\text{Ph}_3\text{Ge-n-Bu}$ et MePhNpSiOMe dans le rapport 50/50. La CPV donne les mêmes résultats.

En tenant compte de ce pourcentage, $\text{MePhNpSi}^*\text{OMe}$ présente une activité optique corrigée $[\alpha]_{\text{D}} - 6^\circ$.

Sur $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$. Même méthode opératoire que précédemment. 4.7 mmoles $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$ ($[\alpha]_{\text{D}} + 7^\circ$) sont traitées par 7 mmoles αNpLi . On obtient un produit brut $[\alpha]_{\text{D}} + 1.63^\circ$ (hexane). Les produits ne sont pas séparés, mais la RMN du mélange montre la seule présence de deux produits: $\text{Ph}_3\text{Ge-n-Bu}$, MePhNpSiH dans le rapport 50/50. Mêmes résultats d'après la CPV. Compte tenu de ce pourcentage, on calcule une activité optique théorique $[\alpha]_{\text{D}} + 4^\circ$ correspondant au silane. $\text{Ph}_3\text{Ge-n-Bu}$, massif δ (ppm) 1.48 (n-Bu); MePhNpSiH , doublet δ 0.72 (CH_3); quadruplet δ 5.32 (Si-H).

Action de Ph_3GeLi

MePhNpSiCl . A 0.01 mole de méthylphénylnaphtylchlorosilane $[\alpha]_{\text{D}} + 5.42^\circ$ dans de l'éther anhydre, on ajoute à température ambiante 0.01 mole de Ph_3GeLi . Après addition totale, il se forme un précipité blanc. Au bout de 3 h, le précipité est filtré, puis hydrolysé en milieu légèrement acide et extrait à l'éther/benzène (50/50). On récupère 1.2 g de méthylphénylnaphtyltriphénylgermysilane, $[\alpha]_{\text{D}} 0^\circ$ (F 156–157.5°C). Le filtrat $[\alpha]_{\text{D}} 0^\circ$, est cristallisé dans de l'éther anhydre. On obtient 2.23 g de cristaux (F 156–158°C) de MePhNpSiGePh_3 , $[\alpha]_{\text{D}} 0^\circ$.

MePhNpSiF . Même mode opératoire que dans le cas précédent. On fait agir 0.01 mole MePhNpSiF $[\alpha]_{\text{D}} + 26.54^\circ$ sur 0.01 mole Ph_3GeLi dans l'éther anhydre. Le précipité blanc est lavé à l'eau et donne 1 g de cristaux de MePhNpSiGePh_3 , $[\alpha]_{\text{D}} 0^\circ$ (CCl_4).

A partir du filtrat, on isole dans de l'éther anhydre 1.6 g de cristaux (F 156–158°C) de MePhNpSiGePh_3 $[\alpha]_D + 8.8^\circ (\text{CCl}_4)$. On retire de la liqueur-mère 0.66 g de nouveaux cristaux $[\alpha]_D + 3.88^\circ$.

MePhNpSiSPh. On ajoute, à température ambiante, 7.1 mmoles de Ph_3GeLi sur une quantité équivalente de MePhNpSiSPh ($[\alpha]_D + 27.5^\circ$) dans de l'éther anhydre.

Au bout de 6 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase organique est extraite avec un mélange éther/benzène (50/50). On récupère 230 mg de $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$.

Le mélange brut est dissout dans un petit volume d'éther et on isole alors 1.11 g de cristaux (F 156–157°C), $[\alpha]_D 0^\circ$. La liqueur-mère est mise à cristalliser et donne 70 mg de cristaux (F 140–145°C) de MePhNpSiGePh_3 , $[\alpha]_D - 4.53^\circ (\text{CCl}_4)$.

Après recristallisation, on isole MePhNpSiGePh_3 , $[\alpha]_D - 7.34^\circ (\text{CCl}_4)$ (F 145–150°C).

Action de Ph_3GeLi sur $\text{MePhNpSiF}/n\text{-BuBr}$

A un mélange équimoléculaire de MePhNpSiF et $n\text{-BuBr}$ (3.7 mmoles) dans de l'éther anhydre, on ajoute rapidement, à température ambiante, 3.7 mmoles de Ph_3GeLi .

Au bout de 24 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase organique extraite selon la technique générale.

La RMN du produit brut montre la présence de Ph_3GeH , $\text{Ph}_3\text{Ge-n-Bu}$, MePhNpSiGePh_3 et d'autres produits non identifiés. Par cristallisation dans l'éther anhydre, on récupère 0.68 g de solide (F 156–157°C) correspondant à MePhNpSiGePh_3 . Rdt. 33%

Par CPV et RMN, nous calculons les pourcentages relatifs: 54% MePhNpSiGePh_3 et 46% $\text{Ph}_3\text{Ge-n-Bu}$.

Réaction de coupure de MePhNpSiGePh_3

Action du lithium. Quantités utilisées: 2 mmoles MePhNpSiGePh_3 , $[\alpha]_D + 5^\circ$. 4.4×10^{-3} atome-gramme Li (2.2 équivalents), traces de Na.

La réaction est effectuée à 50°C, en solvant THF.

Au bout de 13 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase organique extraite selon la technique générale.

Nous récupérons un produit brut, $[\alpha]_D + 0.07^\circ (\text{CCl}_4)$.

Le spectre RMN montre la présence de Ph_3GeH , MePhNpSiH et d'autres produits non identifiés.

Si on laisse la réaction s'effectuer pendant 48 h, nous récupérons un mélange formé essentiellement de Ph_3GeH et $\text{MePhNpSi}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $[\alpha]_D - 6.3^\circ$ (hexane). RMN δ (ppm): Ph_3GeH , singulet δ 5.64; MePhNpSiH , doublet δ 0.72 (CH_3), quadruplet δ 5.32 (Si-H), $\text{MePhNpSi}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ massif δ 0.8–2 (OH et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), massif δ 3.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$) singulet δ 0.6 (CH_3).

Action de MeOLi sur MePhNpSiGePh_3

MeOLi en présence de MeOH. On prépare d'abord 3.62 mmoles de MeOLi dans un mélange d'éther et de benzène anhydres (50/50) en présence d'un excès de méthanol (25 mmoles). On y ajoute, à température ambiante, 1.81 mmole de MePhNpSiGePh_3 . Après 3 h d'agitation, hydrolyse et extraction, on récupère 1.34 g de produit brut qui est analysé par RMN.

MeOLi dans le THF. On prépare 0.36 mmole de MeOLi dans du THF fraîchement distillé en présence d'excès de méthanol qui est ensuite éliminé sous pression réduite. On ajoute, à température ambiante, un équivalent de MePhNpSiGePh₃ ($[\alpha]_D + 3.8^\circ$) dans du THF.

Au bout de 3 h, hydrolyse et extraction de la phase organique selon la technique générale.

On obtient 0.2 g de mélange brut, $[\alpha]_D + 0.02^\circ$ (*c* 5.1 CCl₄). La RMN et la CPV montrent la présence du mélange stoechiométrique de Ph₃GeH et MePhNpSiOMe. Nous en déduisons la rotation spécifique du MePhNpSiOMe, $[\alpha]_D + 7.9^\circ$.

Action de MeOLi sur MePh(Ph₃Ge)SiOMen

A 1.7 mmole de MeOLi en solvant THF, on ajoute une quantité stoechiométrique de MePh(Ph₃Ge)SiOMen ($[\alpha]_D + 7^\circ$)

Au bout de 3 h, on obtient 0.95 g de produit brut $[\alpha]_D 0.18^\circ$ (*c* 8.66 hexane) qui est analysé par RMN montrant la présence de Ph₃GeH et MePh(MeO)SiOMen en quantités stoechiométriques, d'où la rotation spécifique du MePh(MeO)SiOMen: $[\alpha]_D - 4.4^\circ$ (hexane).

Action de Ph₃GeLi sur PhNpHSiOMen

A 42 mmoles (17.74 g) de PhNpHSiOMen ($[\alpha]_D - 68.2^\circ$) dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 42 mmoles de Ph₃GeLi.

Au bout de 48 h, on hydrolyse le mélange réactionnel et on extrait la phase organique. On isole 1.36 g de Ph₃GeGePh₃ (Rdt. 5.2%). Le menthol formé au cours de la réaction est éliminé par distillation. On récupère la fraction (Eb. 135°C/0.2 mmHg) qui est mise à cristalliser dans un mélange pentane/benzène et on isole 12 g de cristaux (F 109–110°C) de PhNp(Ph₃Ge)SiH $[\alpha]_D - 0.18^\circ$ (benzène) Rdt. 55.5%.

Action de Ph₃GeLi sur PhNpClSiOMen

A 0.02 mole de PhNpClSiOMen dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 0.02 mole de Ph₃GeLi. Au bout de 24 h, on hydrolyse en milieu acide et on extrait la phase organique à l'éther.

Après évaporation du solvant, le produit brut est mis à cristalliser dans du pentane à 0°C. On isole 0.3 g de cristaux: (F 104–110°C), $[\alpha]_D - 41.2^\circ$. On récupère, après cristallisation de la liqueur-mère, des cristaux (F 102–104°C) $[\alpha]_D - 43.7^\circ$. La deuxième liqueur-mère fournit des cristaux correspondant au quasiracémique $[\alpha]_D - 39.8^\circ$ (F 122–124°C).

Réduction de PhNp(Ph₃Ge)SiOMen par AlCl₃/3LiAlH₄

A 5 mmoles de AlCl₃/3LiAlH₄ dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 5 mmoles de PhNp(Ph₃Ge)SiOMen ($[\alpha]_D - 43.7^\circ$). Après hydrolyse et extraction, le menthol est éliminé par distillation sous pression réduite. Le reste du produit brut mis à cristalliser dans du pentane à 0°C donne 1.6 g de cristaux (F 108–109°C) du PhNp(Ph₃Ge)SiH, $[\alpha]_D - 0.2^\circ$ (benzène) Rdt. 60%.

Action de Ph₃SiLi sur PhNpClSiOMen

Même mode opératoire que précédemment. Quantités utilisées: 0.01 mole de PhNpClSiOMen, 0.01 mole Ph₃SiLi, préparé dans le THF. La réaction est effectuée dans Et₂O, THF.

Au bout de 20 h, le mélange est hydrolysé et extrait selon la technique générale. On récupère 3.3 g de $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ (Rdt. 64%) qui est insoluble dans l'éther.

La cristallisation de la fraction liquide à 0°C dans un mélange hexane/benzène (80/20) donne 0.5 g de cristaux (F 128°C) de $\text{PhNp}(\text{Ph}_3\text{Si})\text{SiOMen}$ (Rdt. 7.7 %).

Action de Ph_3SiLi sur PhNpHSiOMen

25 mmoles de Ph_3SiLi (THF) sont ajoutés, à 0°C, sur une quantité équivalente de PhNpHSiOMen dans l'éther. Au bout de 48 h, hydrolyse et extraction sont effectuées selon les conditions habituelles. On récupère 5.2 g de $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ (Rdt. 40%). Après distillation du produit brut, (250°C/0.1 mmHg) on isole 1 g de cristaux dans le pentane (F 112–114°C) de $\text{PhNp}(\text{Ph}_3\text{Si})\text{SiH}$ (Rdt. 8%).

La RMN du produit brut montre la présence de PhNpSiH_2 .

Bibliographie

- 1 (a) D.D. Davis et C.E. Gray, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 283; (b) E. Hengge, *Silicon Chemistry II*, in *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1974, Vol.51; (c) R. West et E. Carberry, *Science*, 189 (1975) 179.
- 2 M. Ishikawa et M. Kumada, *Adv. Organometal. Chem.*, 19 (1981) 51.
- 3 (a) P. Gerval, Thèse Bordeaux, 1973; (b) R. Calas, A. Marchand, E. Frainnet et P. Gerval *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2478; (c) P. Gerval, E. Frainnet, G. Lain et F. Moulines *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1548.
- 4 (a) M. Kumada and K. Tamao, *Adv. Organometal. Chem.*, 6 (1968) 19; (b) M. Ishikawa, M. Kumada and H. Sakurai *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 63.
- 5 (a) K. Tamao, M. Kumada et M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 17; (b) F.P. Tsui et G. Zon, *ibid.*, 70 (1974) C3.
- 6 (a) E. Bulten et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 397; (b) C. Eaborn et F.M.S. Mahmoud, *ibid.*, 205 (1981) 47.
- 7 H. Gilman et T.C. Wu, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 753.
- 8 A.G. Brook et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 278.
- 9 H. Gilman et G.D. Lichtenwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 608.
- 10 H. Gilman et C.W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5813.
- 11 M. Wittenberg et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4812.
- 12 L.H. Sommer et R. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1619.
- 13 L.H. Sommer et K.T. Rosborough, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7067.
- 14 H. Sakurai et M. Murakami, *Chem. Lett.*, (1972) 7.
- 15 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 349.
- 16 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) C47.
- 17 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 63 et réf. citées.
- 18 D. Wittenberg, D. Aoki et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5933.
- 19 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 275.
- 20 R. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 231 et réf. citées.
- 21 R. Corriu, J.M. Fernandez et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 25.
- 22 R. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 165.
- 23 Y. Okaya et T. Ashida, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 461.
- 24 L.H. Sommer, C.L. Frye, G.A. Parker et K.W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
- 25 L.H. Sommer, W.D. Korte et P.G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862.