

REACTIONS STEREOSPECIFIQUES DE LITHIENS SUR UN BICYCLOSILANE ASYMETRIQUE

R. CORRIU et J. MASSE

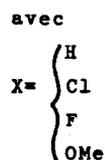
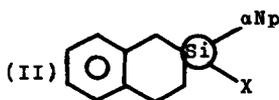
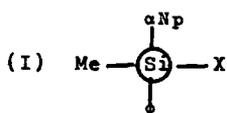
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, Poitiers, FRANCE

(Received in France 27 July 1968; received in UK for publication 14 September 1968)

Une des méthodes les plus utilisées pour former des liaisons silicium-carbone est la réaction des composés possédant des liaisons Si-hydrogène, Si-halogène ou Si-oxygène avec des organométalliques.

La stéréochimie de telles réactions a été étudiée sur le modèle (I) par SOMMER et ses collaborateurs (1, 2) dans le cas des organolithiens. Ils ont observé en général des réactions très stéréospécifiques. Elles conduisent toujours à une inversion de configuration dans le cas de la substitution de la liaison Si-Cl, alors qu'avec les autres fonctions (Si-F, Si-OMe et même Si-H) on peut observer la rétention ou l'inversion suivant la nature de l'organolithien utilisé.

Nous avons voulu voir quel était le comportement vis-à-vis des organolithiens de l' α -naphtyl-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (II) dont nous avons précédemment décrit le dédoublement (3, 4)



Les résultats des réactions effectuées sur les composés comportant les liaisons Si-H, Si-Cl, Si-F et Si-OMe possédant un pouvoir rotatoire de même signe, sont consignés dans les tableaux suivants :

	MeLi		EtLi		nPrLi		nBuLi	
	(α) _D	SS%	(α) _D	SS%	(α) _D	SS%	(α) _D	SS%
Si-H(+)	+88*	99 RN	+121*	100 RN	+114*	100 RN	+99	100 RN
Si-Cl(+)	+59	83 RN	+30	63 RN	+71	81 RN	+63	82 RN
Si-F(+)	+80	94 RN	+113	96 RN	+109	98 RN	+89	95 RN
Si-OMe(+)	+87	97 RN	+110	95 RN	+107	97 RN	+91	96 RN

	φLi		φCH ₂ Li		allyl Li		crotyl Li	
	(α) _D	SS%						
Si-H(+)	+137	100RN	+88	96 RN	+69	85 RN	+4**	<60 RN
Si-Cl(+)	+106	89 RN	-94	99 IN	-72	86 IN	-50**	74 IN
Si-F(+)	+119	93 RN	+37	70 RN	+90	95 RN	+8**	<60 RN
Si-OMe(+)	+107	89 RN	+50	75 RN	+94	97 RN	+4**	<60 RN

* produits dont la pureté optique a été déterminée.

IN= Inversion ; RN= Rétention ; SS = Stéréospécificité.

** produit linéaire seul, (α)_D est exprimé en degré.

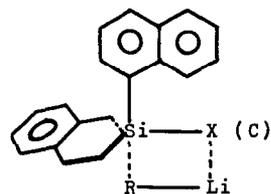
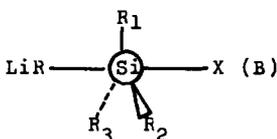
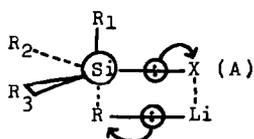
Les attributions des configurations relatives ont été effectuées par analyse thermique, utilisation des courbes de dispersion rotatoire et hydrogénation catalytique des composés possédant une insaturation en leurs homologues saturés. Ces configurations seront discutées en détail dans le mémoire définitif.

La pureté optique d'un certain nombre de produits cristallisés a pu être déterminée par la méthode de J. JACQUES et C. FOUQUEY (5).

De l'examen des tableaux, on peut faire quelques constatations : les réactions sont en général très stéréospécifiques, mais leur stéréochimie est souvent différente de celle obtenue par SOMMER.

Par exemple, les organolithiens saturés réagissent sur le chlorosilane cyclique avec rétention de configuration alors que toutes les réactions précédemment effectuées sur ce chlorosilane correspondaient à une inversion de configuration. D'autre part, les lithiens insaturés qui réagissent sur Si-F et Si-OMe avec rétention de configuration conduisent à un résultat inverse de celui obtenu par SOMMER.

A la lumière de ces premiers résultats, il semble donc que l'on puisse remettre en cause la règle du groupement substitué formulée par SOMMER qui classe les fonctions en deux groupes : les bons partants qui sont substitués avec inversion de configuration (Si-Cl) et les mauvais partants (H, OMe, F) qui correspondent à la rétention ou à l'inversion suivant les réactifs utilisés. Il est possible d'expliquer la stéréochimie des réactions de substitution effectuées avec les lithiens en considérant les deux facteurs certainement les plus importants : l'assistance électrophile à l'ionisation de la liaison Si-X d'une part et les facteurs d'encombrement stérique d'autre part. Représentons les intermédiaires correspondant à l'inversion (B) et à la rétention de configuration (A).



(A) bénéficie d'un gain d'énergie dû à l'assistance électrophile, mais il est défavorisé stériquement par rapport à (B) du fait des interactions entre groupements non liés. Ces groupements ne se trouvent pas en effet sur un méridien de la sphère de coordination de l'atome Si, comme c'est le cas pour l'intermédiaire (B). La stéréochimie de la réaction sera donc déterminée par la composante de ces deux facteurs. En supposant qu'en première approximation les gains correspondant à l'assistance électrophile soient les mêmes pour les modèles (I) et (II), on conçoit facilement que la structure cyclique de (II) permette comme nous l'observons une évolution générale des stéréochimies vers la rétention de

configuration. En effet, cette structure minimise les interactions stériques entre groupements non liés (Cf (c)).

Nous remercions le Professeur J. JACQUES et Mme C. FOUQUEY pour de fructueuses discussions et pour leur aide dans la détermination des diagrammes d'analyse thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L.H. SOMMER et W.D. KORTE, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5802
- 2 - L.H. SOMMER, W.D. KORTE et P.G. RODEWALD, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 862
- 3 - R. CORRIU et J. MASSE, Chem. Comm. 1967, I287
- 4 - R. CORRIU, M. LEARD et J. MASSE, Bull. Soc. Chim., 1968, 6, 2555
- 5 - J. JACQUES et C. FOUQUEY, Tetrahedron, 1967, 23, 4009 à 4019