

EFFETS DE SOLVANTS ET DU CHLORURE DE LITHIUM SUR LA STEREOCHIMIE DE REDUCTION DU S(-)
METHYL PHENYL α -NAPHTYL MENTHOXY 3R GERMANIUM PAR LiAlH_4 .

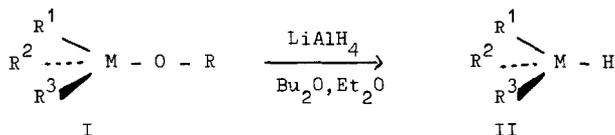
A. JEAN. M. LEQUAN.

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique de
L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
II, rue Pierre et Marie Curie, 75 - Paris 5°

(Received in France 9 March 1970; received in UK for publication 16 March 1970)

L'influence des solvants sur la stéréochimie de la substitution des dérivés optiquement actifs, du silicium et du germanium n'a, jusqu'à présent, fait l'objet que de peu d'études (1) (2).

Il a été montré que la réduction des composés du type I en hydrure II par LiAlH_4 dans les éthers oxydes d'éthyle et de butyle s'effectue avec rétention de configuration.

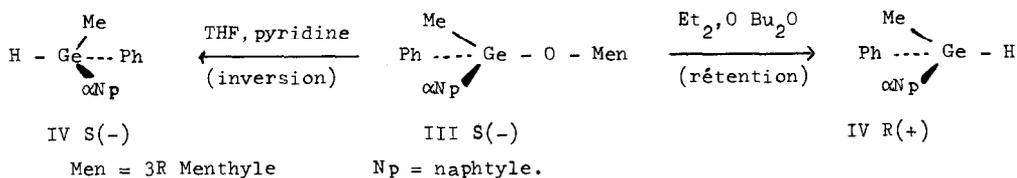


M = Ge R = 3R Menthyle (6)

M = Si R = CH_3 , 3R Menthyle (3) (4)

Nous avons étudié la réduction par LiAlH_4 du S(-) méthyl phényl α -naphthyl menthoxy 3R germanium III dont la préparation a été décrite et la configuration absolue établie antérieurement (6).

Il apparaît tout d'abord que le cours stéréochimique de cette réaction dépend principalement du solvant utilisé et de la concentration en ions $\text{Li}^{(+)}$



Effets de solvants.

Dans les solvants peu basiques (éther, oxyde d'isopropyle ...) la réduction s'effectue principalement avec rétention de configuration et la stéréosélectivité semble croître avec l'encombrement de l'éther et décroître avec l'augmentation de la concentra-

tion en LiAlH_4 . Dans les solvants plus basiques (tétrahydrofurane, pyridine ...) l'inversion prédomine et la selectivité augmente avec la basicité du solvant et diminue avec la concentration en LiAlH_4 .

Solvant	$\text{R}_3\text{Ge-O-Men}^{(a,d)}$ (III)	$\text{LiAlH}_4^{(a)}$	Temps ^(b)	$(\alpha)_D^{22(c)}$	Stéréochimie dominante (e)
Et_2O	$0,5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	2h	+ 16°5	Ret
"	"	$1 \cdot 10^{-1}$	2h	+ 17°6	Ret
"	"	$0,5 \cdot 10^{-1}$	2h	+ 18°7	Ret
$\text{i.Pr}_2\text{O}$	"	$2 \cdot 10^{-1}$	3h	+ 22°	Ret
THF	"	$2 \cdot 10^{-1}$	5mm	- 14°5	Inv
"	"	$1 \cdot 10^{-1}$	5mm	- 15°5	Inv
"	"	$0,5 \cdot 10^{-1}$	5mm	- 18°7	Inv
pyridine	"	$2 \cdot 10^{-1}$	5mm	- 21°	Inv

a) Concentration en moleslitre⁻¹

b) temps de réaction approximatif pour une réaction complète à 22°

c) $(\alpha)_D^{22}$ mesurée après séparation par chromatographie en couche mince sur gel de silice, sur des solutions de concentration de l'ordre de 4g par litre dans le cyclohexane - Polarimètre électronique Jouan, cellule 5cm. $(\alpha)_D^{25\text{max}}$ décrit + 26°7 (5).

d) A partir d'un échantillon de III $(\alpha)_D^{22} = -49°2, -49°3$ (5).

e) Il a été vérifié que III et IV ne se racémisaient pas dans les conditions expérimentales utilisées.

Effet de la concentration en ions $\text{Li}^{(+)}$

Les variations observées en fonction de la concentration en LiAlH_4 pouvaient être imputées à un changement de concentration en ions $\text{Li}^{(+)}$. De tels effets ont été observés dans d'autres séries (8).

Nous avons examiné l'effet du chlorure de lithium sur le cours stéréochimique de cette réduction dans le tétrahydrofurane.

$\text{R}_3\text{GeOMen}^{(a)}$ (III)	$\text{LiAlH}_4^{(a)}$	$\text{LiCl}^{(a)}$	$\text{Li}^+\text{total}^{(a)}$	$(\alpha)_D^{22}$	%(-) (IV)	%(+) ^(b)	Ret
$0,5 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$	0	$0,5 \cdot 10^{-1}$	-18°7	86	14	0,16
"	1	0	1	-15°5	79	21	0,26
"	2	0	2	-14°5	77	23	0,30
"	2	$1,4 \cdot 10^{-1}$	3,4	- 1°1	52	48	0,85
"	2	3,6	5,6	+ 5°6	39	61	1,56
"	2	5,1	7,1	+ 9°2	32	68	2,13

a) Concentration en moleslitre⁻¹ dans le THF

b) La pureté énantiomérique de IV a été déterminée par la méthode calorimétrique de Jacques et Fouquey (10). Elle a été trouvée d'au moins 98 % pour un échantillon $(\alpha)_D^{22} = +26°4$.

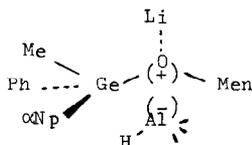
L'influence de l'addition du chlorure de lithium dans l'éther est faible. On observe néanmoins une légère augmentation de la stéréosélectivité de rétention. Le peu d'amplitude de cet effet peut être dû d'une part à la faible solubilité du chlorure de Lithium dans l'éther d'autre part à ce que la rétention est déjà très élevée (85%).

Dans le tétrahydrofurane l'effet de l'augmentation de la concentration en $\text{Li}^{(+)}$ est très important et peut aller jusqu'à un changement de la stéréochimie dominante pour une concentration totale en ion $\text{Li}^{(+)}$ de $4 \cdot 10^{-1}$ moleslitre $^{-1}$.

Discussion des résultats.

Il est actuellement difficile de conclure et de proposer des mécanismes pour ces réductions mais dès à présent ce travail montre qu'il existe deux voies réactionnelles différentes pour cette réaction, il met en lumière le rôle du cation $\text{Li}^{(+)}$.

On peut penser/que dans un solvant tel que l'éther oxyde d'éthyle, en raison de la grande basicité des composés du type $\text{Ge} - \text{O} - \text{R}$ (7), il intervient la formation d'une paire d'ions



qui conduirait à une attaque frontale au niveau du germanium pour donner l'hydrure de rétention.

Dans un solvant plus basique, la tétrahydrofurane, la formation de ce complexe sera fortement défavorisée par la concurrence du solvant. On peut estimer que la solvata-tion rend l'hydrure plus réactif, une réaction du type SN_2 -metal conduirait alors au germane d'inversion.

Une extension est actuellement en cours pour la série du silicium.

Nous tenons à remercier Mme C. Fouquey et Mr. J.Jacques pour la détermination de pureté énantiomérique de nos composés.

Bibliographie.

- (1) L.H SOMMER et H. FUJIMOTO, J. Amer. Chem. Soc. 90, 982, (1968)
- (2) G.J.D. PEDDLE, J.M. SHAFIR, S.G. Mc GEACHIN, J. Organometal. Chem. 15, 505, (1968)
- (3) L.H. SOMMER, "Stereochemistry, Mecanism and Silicon", Ed. Mc Graw Hill (New York), 73, (1965).
- (4) G.R. BUELL, L. SPIALTER, J.D. AUSTIN, J. Organometal. Chem. 14, 304, (1968)
- (5) A.G. BROOK et G.J.D. PEDDLE, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1869, (1963)
- (6) C. EABORN, R.E.E. HILL et P. SIMPSON, Chem. Com., 1077, (1968).
- (7) A. MARCHAND, J. MENDELSONN, M. LEBEDEFF et J. VALADE, J. Organometal. Chem., 17, 379 (1969)
- (8) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG, G.C. ROBINSON J. Amer. Chem. Soc. 76, 2597 (1954)
- (9) C. FOUQUEY, J. JACQUES. Tetrahedron 23, 4009 (1967).