

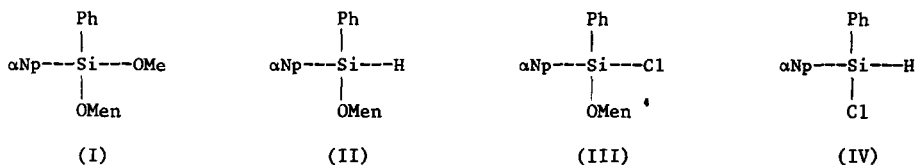
PREPARATION DE DEUX NOUVEAUX ORGANOSILANES ASYMETRIQUES BIFONCTIONNELS
INDUCTION ASYMETRIQUE DANS LA MENTHANOLYSE D'UN CHLOROSILANE*

R.J.P. CORRIU et G.F. LANNEAU

Laboratoire Associé au C.N.R.S. N° 82 - Laboratoire des Organométalliques
Université des Sciences et Techniques du Languedoc - 34 - MONTPELLIER (FRANCE)

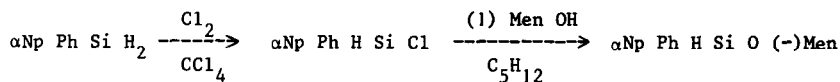
(Received in France 16 June 1971; received in UK for publication 21 June 1971)

Nous reportons la préparation de deux nouveaux organosilanes bifonctionnels optiquement actifs (II) et (III), obtenus par synthèse asymétrique à partir du (I) menthol et de l' α -naphtylphénylchlorosilane (IV).



Dans un précédent travail (1), nous avons décrit la synthèse d'un dialcoxsilane optiquement actif (I) (+) $\alpha\text{NpPhMeOSiO}(-)\text{Men}$. Par action des organométalliques sur le composé (I), il est possible d'accéder à divers organosilanes asymétriques fonctionnels. Cette méthode d'obtention est apparue plus rapide et plus générale que les procédés usuels (2). Cependant, elle s'est trouvée limitée dans le cas des organométalliques stériquement encombrés. Nous avons donc essayé d'étendre la méthode par la préparation d'autres composés bifonctionnels asymétriques.

Nous avons suivi le schéma réactionnel suivant :



Le composé (IV) racémique est préparé par monochloration de l' $\alpha\text{Np Ph Si H}_2$ (Rdt 95 %). La menthanolyse du chlorosilane est rapide et quasi-totale. Après purification du produit par distillation (Eb_{0,15} 197°C) la séparation des diastéréoisomères se fait par cristallisation fractionnée. On isole 70 % d'un épimère (-) $\alpha\text{Np Ph H Si O } (-)\text{Men}$ (IIa) (F : 72°C, $[\alpha]_D - 66,2^\circ$). La réaction du menthol étant quasi-totale, on aurait dû s'attendre à un rapport de diastéréoisomères égal à 1. Le rendement en dédoublement supérieur à 50 % nous a amené à supposer, par analogie aux observations effectuées initialement par ANDERSEN dans le cas des sulfinates (3), qu'il existait une induction asymétrique au cours de la menthanolyse. Egalement, MISLOW a

* Avec la collaboration technique de G. GUIRAUD

montré sur différents modèles la généralité de la synthèse asymétrique dans l'alcoolyse de chlorures de sulfinyle (4).

Nous avons donc effectué les réactions suivantes :

TABLEAU

	$\alpha\text{Np Ph Cl Si O Men} \xleftarrow[\text{CCl}_4]{\text{Cl}_2}$	$\alpha\text{Np Ph H Si O Men} \xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{MeMgBr}}$			
	III	II	V		
			$[\alpha]_D$	% Pureté * Optique	
a	- 31,9	- 66,2	- 32,9	97	
b	- 43,8	- 49,9	- 11,1	33	
c	- 47,9	- 39,7	= 0	0	

* La rotation maximum du (+) $\alpha\text{Np Ph H Si Me}$ préparé selon la méthode de SOMMER (1) est $[\alpha]_D$ 34,0° (concentration 10,1 dans le pentane).

Les réactions ont été effectuées à partir de l' $\alpha\text{Np Ph H Si O Men}$ (II)

- a) après dédoublement
- b) avant dédoublement
- c) épimérisé en milieu HCl.

La solution de pentane saturée d'acide chlorhydrique a pour effet d'épimériser le composé II au niveau de l'atome de silicium. Le dédoublement consécutif de ce mélange ne se fait qu'avec un rendement de 23 %. Ceci montre bien que le rendement supérieur à 70 % ne provient pas d'un processus d'épimérisation suivi de cristallisation préférentielle lors du dédoublement.

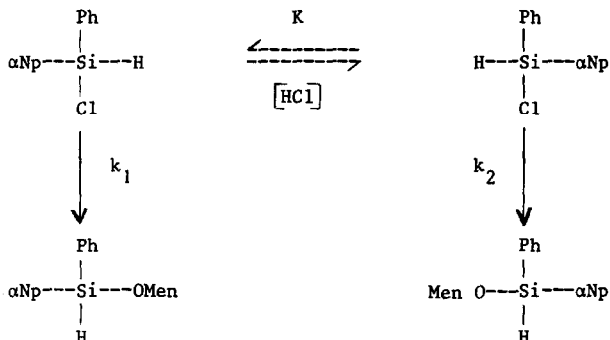
On peut considérer que l'action du réactif de Grignard est presque totalement stéréospécifique (5) (6) (7), puisque le silane (Va) possède une pureté optique supérieure à 97 %. Le rapport des énantiomères dans (V) correspond donc en première approximation au rapport des diastéréoisomères dans le réactif (II). Ainsi, la synthèse asymétrique fournit un rapport de diastéréoisomères approximativement égal à 2, avec prédominance de l'épimère lévogyre (-) $\alpha\text{Np Ph H Si O (-) Men}$.

MISLOW et collaborateurs ont montré que la synthèse asymétrique de menthylsulfinates était régie par des facteurs cinétiques (4). Ces auteurs ont invoqué une inversion rapide de la configuration pyramidale de RSOCl , inversion qui ne se produirait pas pour le sulfoxide correspondant (8).

Dans le cas présent, les composés siliciés sont tétracoordonnés et une telle inversion ne peut être envisagée. Par contre, dans un travail précédent (9), nous avons montré que

les chlorosilanes se racémisent d'autant plus facilement que le silane est moins encombré. On peut donc penser qu'il y a racémisation de l' α Np Ph H Si Cl (IV) provoquée par HCl libéré dans le milieu lors de la menthanolyse.

Nous proposons donc le schéma cinétique suivant :



- L'équilibre du chlorosilane (IV) dans le milieu est bien plus rapide que la vitesse de menthanolyse.

Par contre, le menthoxysilane (II) s'épimérise beaucoup plus lentement dans de telles conditions. En effet, 3 h ont été nécessaires pour équilibrer le composé (IIc) α Np Ph H Si O Men dans une solution de pentane saturée de HCl.

On peut alors considérer que le rapport des diastéréomères correspond au rapport des constantes de vitesse de menthanolyse, c. à d. $k_1 \approx 2k_2$.

A partir de (II), nous obtenons par chloration un nouvel organosilane bifonctionnel (III) α Np Ph Cl Si O Men. Le dédoublement par cristallisation fractionnée de (IIIb) permet d'isoler 31 % de l'un des diastéréoisomères, ($[\alpha]_D - 32,7^\circ - F : 104^\circ\text{C}$). La pureté optique du chlorosilane (IIIa) a été vérifiée par spectroscopie R.M.N. des signaux des CH_3 en C_5 du groupement menthoxyle. JARVIE et al. ont précédemment appliqué cette méthode à l'étude de l' α Np Ph Me Si O (-) Men (10). Dans le cas présent, les mélanges (IIIb) et (IIIc) présentent 2 doublets centrés à $\tau = 9,45$ et $\tau = 9,51$ ($J = 7,1$ cps), avec des pourcentages respectifs 60/40 et 50/50, alors que dans le cas du chlorosilane (IIIa), le doublet centré à $\tau = 9,45$ a presque totalement disparu.

Une étude est actuellement en cours pour déterminer la configuration absolue des deux nouveaux organosilanes bifonctionnels asymétriques, et pour obtenir à partir de ceux-ci de nouveaux modèles fonctionnels, non accessibles par d'autres méthodes.

REFERENCES

- 1 - R. CORRIU, G. LANNEAU et G. ROYO,
Bull. Soc. Chim. France (1968), 1, 458.
 - 2 - L.H. SOMMER, C.L. FRYE, G.A. PARKER and K.W. MICHAEL,
J. Amer. Chem. Soc. (1964), 86, 3271.
 - 3 - K.K. ANDERSEN,
J. Org. Chem. (1964), 29, 1953.
 - 4 - M. AXELROD, P. BICKART, J. JACOBUS, M.M. GREEN and K. MISLOW,
J. Amer. Chem. Soc. (1968), 90, 4835.
 - 5 - L.H. SOMMER and W.D. KORTE,
- Ibid - (1967), 89, 5802.
 - 6 - R. CORRIU et J. MASSE,
Chem. Comm. (1968), 1373.
 - 7 - R. CORRIU et G. LANNEAU,
C. R. Acad. Sci. Paris, C (1968), 267, 782.
 - 8 - K. MISLOW,
Rec. Chem. Progr. (1967), 28, 217.
 - 9 - F. CARRE, R. CORRIU et M. LEARD,
J. Organometal. Chem. (1970), 24, 101.
 - 10 - A. HOLT, A.W.P. JARVIE and G.J. JERVIS,
J. Organometal. Chem. (1970), 21, 75.
-