

SYNTHESE ASYMETRIQUE D'ALCOXYSILANES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU RHODIUM

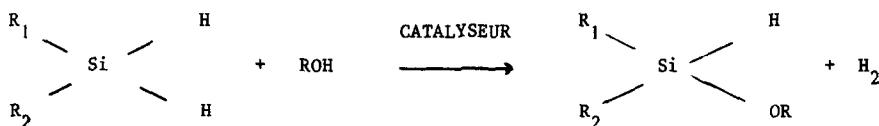
R.J.P. CORRIU* et J.J.E. MOREAU

Laboratoire associé au CNRS N° 82, Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 MONTPELLIER Cedex (FRANCE)

(Received in France 17 September 1973; received in UK for publication 25 September 1973)

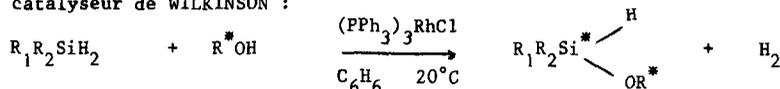
La synthèse asymétrique en série organosiliciée n'a fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux^{1,2} malgré l'intérêt évident qu'elle présente pour l'obtention des composés asymétriques. Ceux-ci sont en effet, souvent d'un accès difficile. Il nous a paru intéressant d'étendre nos travaux dans ce domaine, en essayant en particulier de développer les possibilités offertes par la catalyse asymétrique.

Nous avons choisi d'étudier, dans un premier temps, l'alcoolyse de silanes disubstitués catalysée par des complexes du rhodium :

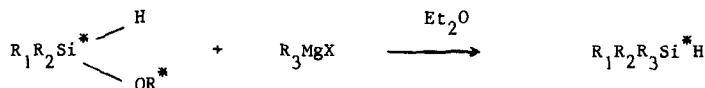


Cette réaction a été décrite récemment³ et se prête convenablement à notre étude. En effet, le silane de départ est prochiral. De plus, les modèles obtenus sont bifonctionnels et permettent donc de préparer directement divers organosilanes asymétriques⁴. Enfin, cette réaction nous permet d'envisager l'emploi de catalyseurs asymétriques en même temps que celui d'alcools optiquement actifs.

Nous avons, tout d'abord, étudié la réaction d'alcoolyse par un alcool asymétrique en présence du catalyseur de WILKINSON :



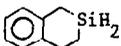
Les puretés optiques des alcoxysilanes obtenus, ont été déterminées après réaction avec un réactif de GRIGNARD, conduisant à un silane trisubstitué de rotation spécifique maximum connue :



Les organomagnésiens réagissent en effet quantitativement et stéréospécifiquement avec ces composés¹.

Les principaux résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 :

TABLEAU 1

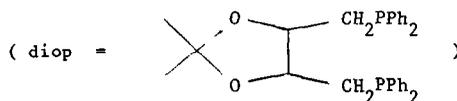
$R_1R_2SiH_2$	R^*OH	$R_1R_2R_3Si^*H$	Pureté optique (%)
1-NpPhSiH ₂	(-) Menthol	(+) 1-NpPhMeSiH	48
1-NpPhSiH ₂	(+) Cinchonine	(-) 1-NpPhEtSiH	13
1-NpPhSiH ₂	(-) Ephédrine	(+) 1-NpPhEtSiH	47
1-NpEtSiH ₂	(-) Menthol	(-) 1-NpPhEtSiH	21
1-NpPhCH ₂ SiH ₂	(-) Menthol	(+) 1-NpPhPhCH ₂ SiH	21
Ph-i-BuSiH ₂	(-) Menthol	(-) 1-NpPh-i-BuSiH	16
	(-) Menthol	(-)  Si(H) 1-Np	40

Le meilleur rendement optique est obtenu en traitant le 1-naphtylphénylsilane par le 1-menthol ou la 1-éphédrine. Les résultats obtenus avec d'autres alcools actifs (bornéol, cholestérol) et le 1-naphtylphénylsilane sont peu intéressants (Rendements optiques de 6 % et 3 % respectivement).

Notons que le choix du silane est très important. Différents essais effectués en particulier avec les 1-naphtyléthylsilane, 1-naphtylbenzylsilane et phénylisobutylsilane donnent des rendements optiques inférieurs de moitié à ceux obtenus avec le 1-naphtylphénylsilane.

Nous avons ensuite utilisé un complexe du rhodium contenant une phosphine asymétrique. D'excellents résultats ont en effet été obtenus lors d'hydrogénations^{5 6} ou d'hydrosilylations^{7 8} asymétriques.

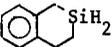
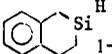
Nous avons utilisé le complexe du rhodium préparé par KAGAN et collaborateurs⁶ :



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

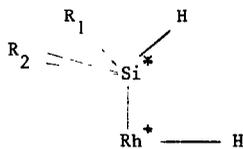
L'emploi d'un catalyseur asymétrique n'améliore pas beaucoup le rendement optique dans le cas où l'on utilise un alcool optiquement actif.

TABLEAU 2

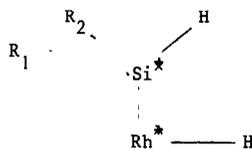
$R_1R_2SiH_2$	ROH	Catalyseur ^a	$R_1R_2R_3Si^*H$	Pureté ^b optique (%)
1-NpPhSiH ₂	MeOH	(+) Cat.	(+) 1-NpPhMeSiH	3
1-NpPhSiH ₂	i-PrOH	(+) Cat.	(+) 1-NpPhEtSiH	8
1-NpPhSiH ₂	t-BuOH	(-) Cat.	(-) 1-NpPhMeSiH	7
1-NpPhSiH ₂		(+) Cat.	(+) 1-NpPhEtSiH	17
1-NpPhSiH ₂	PhCHOHPh	(+) Cat.	(+) 1-NpPhMeSiH	19
1-NpPhSiH ₂	(-) Menthol	(-) Cat.	(+) 1-NpPhMeSiH	31
1-NpPhSiH ₂	(-) Menthol	(+) Cat.	(+) 1-NpPhMeSiH	49
 SiH ₂	(-) Menthol	(+) Cat.	(-)  Si ^H 1-Np	56

a- (-) Cat. = $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ + (-) diop ; (+) Cat. = $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ + (+) diop. -b- déterminée comme pour le tableau 1.

L'action de l'alcool sur les deux complexes (A) et (B) d'insertion du rhodium dans la liaison σ -Si-H, semble donc être le phénomène important de cette réaction.



(A)



(B)

En conclusion, l'alcoolyse des diarylsilanes en présence de complexes du rhodium permet un accès à des organosilanes asymétriques d'une pureté optique suffisante pour effectuer des études stéréochimiques.

Remerciements : Les auteurs remercient Monsieur le Professeur H.B. KAGAN pour un don de (-) diop. et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour son aide financière.

Références :

- 1- R.J.P. CORRIU et G.F. LANNEAU, *Tetrahedron Letters*, 2771, (1971).
- 2- A. HOLT, A.W.P. JARVIE, et G.J. JERVIS, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 114, (1973).
- 3- R.J.P. CORRIU et J.J.E. MOREAU, *Chem. Comm.* 38, (1973).
- 4- R.J.P. CORRIU, G.F. LANNEAU et M. LEARD, *Chem. Comm.* 1365, (1971).
- 5- L. HORNER, H. SIEGEL et H. BUTHE, *Angew. Chem.* '942, 7, (1968).
J.D. MORRISON, R.E. BURNETT, A.M. AGUIAR, C.J. MORROW et C. PHILLIP, *J.Amer.Chem.Soc.* 1301, 93, (1971).
P. ABLEY et F.J. McQUILLIN, *J.Chem.Soc. (C)*, 844, (1971).
W.S. KNOWLES, M.J. SABACKY et B.D. VINEYARD, *Chem.Comm.* 10, (1972).
- 6- H.B. KAGAN et T.P. DANG, *J.Amer.Chem.Soc.* 6429, 94, (1972).
- 7- K. YAMAMOTO, T. HAYASHI et M. KUMADA, *J.Amer.Chem.Soc.* 5301, 93, (1971).
K. YAMAMOTO, Y. URAMOTO et M. KUMADA, *J.Organometal.Chem.* C9, 31, (1971).
Y. KISO, K. YAMAMOTO, K. TAMAO et M. KUMADA, *J.Amer.Chem.Soc.* 4373, 94, (1972).
- 8- K. YAMAMOTO, T. HAYASHI et M. KUMADA, *J.Organometal.Chem.* C65, 46, (1972).
K. YAMAMOTO, T. HAYASHI et M. KUMADA, *J.Organometal.Chem.* C45, 54, (1973).
J.C. POULIN, W. DUMONT, T.P. DANG et H.B. KAGAN, *C.R. Acad.Sci. Paris, C.* 41, 277, (1973).