

SYNTHÈSE ET COMPORTEMENT D'UN TRICYCLOSILANE

ROBERT CORRIU, PATRICK GILARD ET JOËL MASSÉ

Laboratoire des Organométalliques, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, 34-Montpellier (France)

(Reçu le 2 septembre 1969)

SUMMARY

Details are provided for the preparation of vinyl(1-naphthylmethyl)silanes and of 1,2,3,4-tetrahydro-2-silaphenanthrenes and their reactions with organometallic reagents.

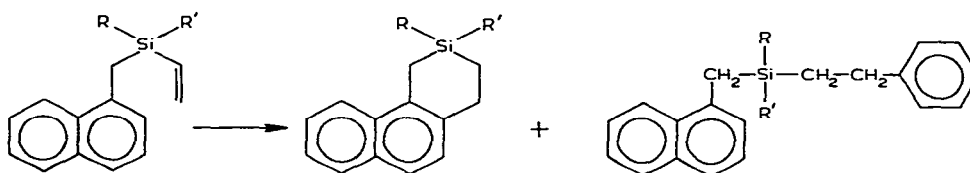
RÉSUMÉ

L'étude porte sur la synthèse des dérivés du vinyl(1-naphtylméthyl)silane et du 1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène et sur leur comportement vis à vis des organométalliques.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude sur le mécanisme des réactions de substitution nucléophile sur l'atome de silicium, nous avons été amené à préparer différents cyclosilanes et à étudier leur comportement vis à vis des organométalliques^{1,2}.

Nous nous sommes intéressés dans le présent travail, à la synthèse et au comportement des dérivés du vinyl(1-naphtyl méthyl)silane (I) et du 1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (II).



(I)

- a: R = Cl, R' = Cl
- b: R = OCH₃, R' = OCH₃
- c: R = CH₃, R' = CH₃
- d: R = C₆H₅, R' = C₆H₅
- e: R = C₆H₅, R' = OCH₃
- f: R = C₆H₅, R' = H
- g: R = C₆H₅, R' = F
- h: R = C₆H₅, R' = Cl
- i: R = C₆H₅, R' = CH₂CH=CH₂
- j: R = C₆H₅, R' = CH₂CH=CHCH₃
- k: R = C₆H₅, R' = CH(CH₃)CH=CH₂
- l: R = C₆H₅, R' = O-Menthyl
- m: R = *p*-CH₃OC₆H₄, R' = OCH₃
- n: R = *p*-CH₃OC₆H₄, R' = O-Menthyl

(II)

- a: R = Cl, R' = Cl
- b: R = OCH₃, R' = OCH₃
- c: R = CH₃, R' = CH₃
- d: R = C₆H₅, R' = C₆H₅
- e: R = C₆H₅, R' = OCH₃
- f: R = C₆H₅, R' = H
- g: R = H, R' = H
- h: R = C₆H₅, R' = F
- i: R = C₆H₅, R' = Cl
- j: R = C₆H₅, R' = CH₃
- k: R = C₆H₅, R' = CH₂CH=CH₂
- l: R = C₆H₅, R' = CH₂CH=CHCH₃
- m: R = C₆H₅, R' = CH(CH₃)CH=CH₂
- n: R = C₆H₅, R' = O-Menthyl

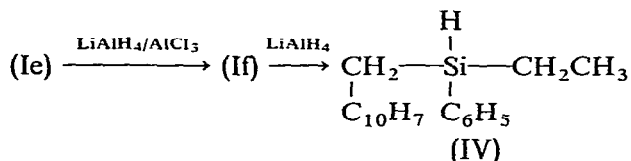
(III)

- a: R = Cl, R' = Cl
- b: R = OCH₃, R' = OCH₃

I. PRÉPARATION DES VINYL(1-NAPHTYLMÉTHYL)SILANES (I)

Le vinyl(1-naphtylméthyl)dichlorosilane (Ia) est préparé par condensation du magnésien du 1-(chlorométhyl)naphtalène sur le vinyltrichlorosilane. A partir de ce composé (Ia) nous avons synthétisé les dérivés diméthoxylé (Ib), diméthylé (Ic) et diphénylé (Id) ainsi que le dérivé (Ie).

Conformément à ce que nous avons déjà observé dans la réduction des vinylsilanes³, l'action de l'hydruire complexe $3 \text{ LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ sur (Ie) aboutit au produit (If). L'action de l'hydruire d'aluminium lithium, dans des conditions douces, donne un mélange de 90% de vinylsilane (If) et 10% d'éthylsilane (IV). Dans des conditions plus rigoureuses, il se forme exclusivement de l'éthylsilane (IV).



II. PRÉPARATION DES 1,2,3,4-TÉTRAHYDRO-2-SILAPHÉNANTHRÈNES (II)

Le composé (IIa) a été obtenu par cyclisation du composé (Ia) dans le benzène en présence de chlorure d'aluminium; le milieu réactionnel étant balayé par un courant d'azote sec. Le rendement en produit cyclique est de 30 à 35%. Au cours de cette réaction, nous avons observé la formation d'un produit secondaire le (1-naphtylméthyl)-phénéthyldichlorosilane (IIIa) résultant de l'action du réactif sur le solvant (Rdt. 5 à 10%).

Comme dans le cas du composé vinylique, nous avons synthétisé, à partir du dérivé (IIa), les dérivés (IIb), (IIc), (IId) et (IIe).

La réduction des composés (IIb) et (IIe) par l'hydruire d'aluminium lithium conduit respectivement aux composés (IIg) et (IIh).

Le spectre de RMN de (IIg) est donné dans la Fig. 1.

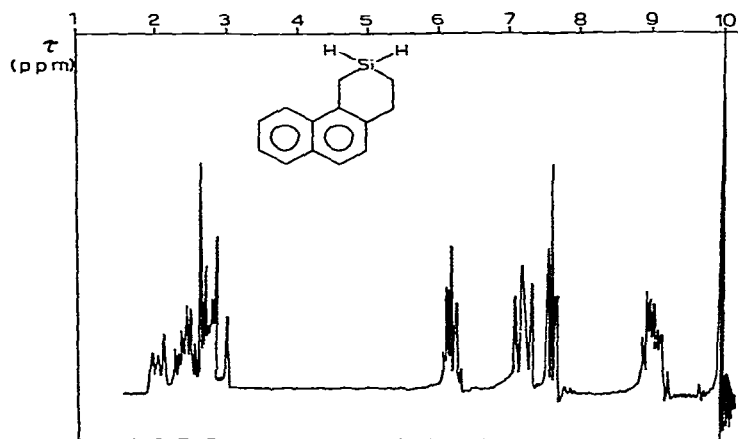


Fig. 1. Spectre de RMN de (IIg).

III. ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES

Avant d'aborder l'étude du comportement des organométalliques (lithiens et magnésiens) vis à vis du modèle vinylique (I) et du modèle cyclique (II), nous avons préparé les dérivés fonctionnels (Ie), (Ig), (Ih) et (IIe), (IIh), (IIi). L'action de l'éthérate de trifluorure de bore sur les produits (Ie) et (IIe), nous a permis d'obtenir les fluorosilanes (Ig) et (IIh)⁴. L'action du chlore gazeux sur les produits (Ih) et (IIi) a conduit aux chlorosilanes (Ih) et (IIi)⁴.

(a). *Composé vinylique (I)*

Les bromures d'allyl- et de crotylmagnésium restent sans action sur le composé (Ie) même après chauffage du mélange réactionnel à 35° pendant plusieurs jours. Par contre, le bromure d'allylmagnésium réagit sur le dérivé fluoré (Ig) pour donner le composé substitué attendu (Ii). Le bromure de crotylmagnésium réagit aussi sur le composé (Ig) pour donner un mélange de produit transposé (Ik) (55%) et de produit linéaire (Ij) (45%).

L'action du crotyllithium aboutit toujours au composé linéaire (Ij) quel que soit le dérivé fonctionnel de départ. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

RÉSULTATS DE L'ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES SUR DÉRIVÉS DU VINYL(1-NAPHTYLMÉTHYL)SILANE, (I) (R = C₆H₅)

Organométallique	R'	Solvant	Temp. (°C)	Temps	Rdt. (%)	Forme (%)	
						Liné- aire	Trans- posée
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	OCH ₃	Et ₂ O	35	3 jours	0		
	F	Et ₂ O	35	1 h	50		
CH ₃ CH=CHCH ₂ MgBr	OCH ₃	Et ₂ O	35	4 jours	0		
	F	Et ₂ O	35	1 h	85	45	55
CH ₃ CH=CHCH ₂ Li	OCH ₃	THF/Et ₂ O	25	90 min	65	100	0
	Cl	THF/Et ₂ O	25	30 min	60	100	0
	F	THF/Et ₂ O	25	60 min	61	100	0

(b). *Composé cyclique (II)*

L'iodure de méthylmagnésium réagit sur le composé (IIe) pour donner le composé (IIj). Par action du bromure d'allylmagnésium sur les dérivés (IIe), (IIh) et (IIi), on obtient le dérivé (IIk). La condensation du bromure de crotylmagnésium sur le composé (IIe) donne presque exclusivement la forme linéaire (III), tandis que sur les composés (IIh) et (IIi), elle donne un mélange de forme linéaire (III), et de forme transposée (IIIm).

Le crotyllithium conduit avec les composés (IIe), (IIh) et (IIi) à l'isomère linéaire seul (III).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

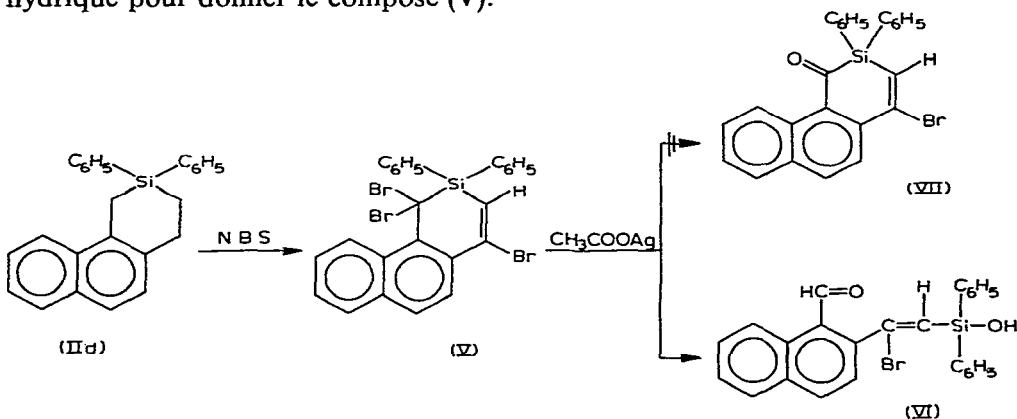
RÉSULTATS DE L'ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES SUR DÉRIVÉS DU 1,2,3,4-TÉTRAHYDRO-2-SILAPHÉNANTHRENE, (II) ($R = C_6H_5$)

Organométallique	R'	Solvant	Temp. (°C)	Temps	Rdt. (%)	Forme (%)	
						Liné- aire	Trans- posée
CH_3MgI	OCH_3	Et_2O	35	40 h	49		
$CH_2=CHCH_2MgBr$	OCH_3	Et_2O	35	24 h	10		
	F	Et_2O	35	4 h	37		
	Cl	Et_2O	35	4 h	44		
$CH_3CH=CHCH_2MgBr$	OCH_3	Et_2O	35	70 h	37	99	Traces
	F	Et_2O	35	1 h	53	35	65
	Cl	Et_2O	35	1 h	47	50	50
$CH_3CH=CHCH_2Li$	OCH_3	THF/ Et_2O	25	90 min	56	100	0
	F	THF/ Et_2O	25	40 min	56	100	0
	Cl	THF/ Et_2O	25	30 min	50	100	0

IV. ESSAI DE PRÉPARATION D'UNE α -SILYLÉTONE CYCLIQUE

Nous avons voulu préparer à partir de notre modèle cyclique (II) une cétone en α de l'atome de silicium en utilisant la méthode de bromation par la *N*-bromosuccinimide (NBS) suivie de l'hydrolyse du bromure en présence d'acétate d'argent^{5,6}.

Le composé (II d), traité par quatre équivalents de *N*-bromosuccinimide, permet d'obtenir le produit tribromé (V). Au cours de cette réaction, le dérivé tétra-bromé est d'abord obtenu, mais il perd spontanément une molécule d'acide bromhydrique pour donner le composé (V).



L'hydrolyse de ce composé (V) en présence d'acétate d'argent ne conduit pas à la cétone désirée, mais à un produit de décomposition par ouverture de cycle (VI).

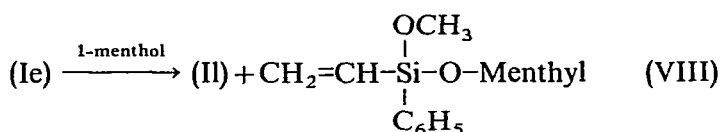
La labilité des α -silylétone est un fait déjà connu⁷. De plus, dans le cas de la cétone (VII), la molécule étant très vraisemblablement plane (tous les atomes de

carbone du cycle sont dans l'état d'hybridation sp^2); la distance entre l'atome d'oxygène et l'hydrogène porté par le carbone 10 est de l'ordre de grandeur de celle qui existe entre deux atomes dans une liaison chimique. En conséquence, la décomposition, déjà possible dans le cas d'une α -silylcétone est facilitée pour le composé (VII) par les interactions entre l'atome d'oxygène et l'hydrogène porté par le carbone 10.

V. PRÉPARATION ET ESSAI DE DÉDOUBLEMENT DE MENTHOXYSILANES

Dans cette dernière étape, nous avons essayé d'obtenir des composés organosiliciés optiquement actifs à partir de nos modèles (I) et (II) en utilisant la méthode de dédoublement mise au point par Sommer⁴.

Le composé (Ie) traité par du 1-menthol en présence de potasse (ou de méthanolate de sodium) dans le toluène, donne un mélange de deux produits (II) et (VII).



Un des diastéréoisomères du composé (II) est séparée par cristallisation dans le pentane à basse température; $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$.

Le rendement de cette opération étant très faible, nous avons voulu augmenter la dissymétrie et la masse moléculaire de la molécule pour essayer de faciliter la cristallisation.

La condensation du magnésien du *p*-bromoanisole avec le composé (Ib) conduit au composé (Im) et l'échange au 1-menthol permet d'obtenir le menthoxysilane (In), toutefois, la cristallisation fractionnée n'a pas permis de séparer les deux diastéréoisomères.

La même réaction d'échange effectuée sur le composé (Ile) donne le menthoxysilane (IIn) mais aucun isomère n'a pu être séparé par cristallisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Préparation des vinyl(1-naphtylméthyl)silanes

(a). *Vinyl(1-naphtylméthyl)dichlorosilane (Ia)*. Le magnésien du 1-(chlorométhyl)naphtalène préparé à partir de 88.1 g (0.5 mole) de chlorure (Rdt. 80%) est additionné à 105 g (0.65 mole) de vinyltrichlorosilane en solution dans 500 cm³ d'éther anhydre. Le précipité de sels de magnésium est éliminé par filtrage sous vide et le solvant est chassé. Le produit est distillé. Eb. 144–148°/0.7 mm; Rdt. 50%. (Trouvé: C, 58.74; H, 4.55; Si, 10.71. C₁₃H₁₂Cl₂Si calc.: C, 58.42; H, 4.53; Si, 10.51%.)

(b). *Vinyl(1-naphtylméthyl)diméthoxysilane (Ib)*. À 51.7 g de (Ia) en solution dans 300 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 12.4 g de méthanol, 40.6 g de cyclohexylamine et 250 cm³ d'éther anhydre. Après une agitation vigoureuse, le mélange réactionnel est filtré, le solvant est éliminé et le produit (Ib) est obtenu par distillation. Eb. 143–144°/0.6 mm; Rdt. 85%; n_D^{25} 1.5073. (Trouvé: C, 69.64; H, 7.13; Si, 10.57. C₁₅H₁₈O₂Si calc.: C, 69.72; H, 7.02; Si, 10.87%.) IR: naphtalène 1505, 1570 et 1590 cm⁻¹; vinyle 1590 cm⁻¹. RMN: τ 2.6 ppm, naphtyle; τ 4.1 ppm, vinyle; τ 6.61 ppm (singulet), méthoxy; τ 7.32 ppm (singulet), méthylène.

(c). *Vinyl(1-naphtylméthyl)diméthylsilane (Ic)*. (Ia) (8.9 g, 0.033 mole) dilué dans 100 cm³ de THF anhydre est ajouté à une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 0.1 mole d'iodure de méthyle. Après addition, le mélange est maintenu à reflux du solvant pendant 3 h, puis hydrolysé. La phase organique est extraite à l'éther et séchée sur sulfate de sodium. L'éther est chassé et on obtient 4 g du produit (Ic) par distillation. Eb. 154–155°/13 mm; Rdt. 53%. (Trouvé: C, 79.82; H, 7.95. C₁₅H₁₈Si calc.: C, 79.58; H, 8.01%.) IR: Si-CH₃ 1240 cm⁻¹. RMN: Les protons des 2 groupements méthyle résonnent à la même fréquence que ceux du TMS.

(d). *Vinyl(1-naphtylméthyl)diphénylsilane (Id)*. (Ia) (26.7 g, 0.1 mole) en solution dans 150 cm³ de THF anhydre est ajouté à une solution de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 0.25 mole de bromobenzène. Après 92 h de chauffage à reflux du solvant, le mélange réactionnel est hydrolysé. La phase organique est extraite à l'éther, séchée sur du sulfate de sodium et le produit est distillé. Eb. 195–200°/0.2 mm; Rdt. 25%. (Trouvé: C, 85.58; H, 6.30. C₂₅H₂₂Si calc.: C, 85.66; H, 6.33%.) IR: Si-C₆H₅ 1425, 1110 et 690 cm⁻¹.

(e). *Réduction par les hydrures métalliques*. (1). *Synthèse du vinylphényl(1-naphtylméthyl)méthoxysilane (Ie)*. On additionne le magnésien, préparé à partir de 29.3 g (0.186 mole) de bromobenzène, 4.5 g de magnésium et 100 cm³ d'éther anhydre (Rdt. 90%), à 40 g (0.155 mole) de (Ib) dilués dans 175 cm³ d'éther anhydre. Après agitation, le mélange réactionnel est hydrolysé. La phase organique extraite à l'éther, est séchée sur sulfate de sodium; le solvant est chassé. La distillation donne le produit (Ie). Eb. 197–198°/1.3 mm; Rdt. 89%; n_D^{25} 1.6096. (Trouvé: C, 78.82; H, 6.60; Si, 9.37. C₂₀H₂₀Si calc.: C, 78.90; H, 6.62; Si, 9.23%.) IR: Si-OMe 1075 cm⁻¹; Si-C₆H₅ 1425, 1110 et 690 cm⁻¹.

(2). *Réduction avec le mélange 3 LiAlH₄/AlCl₃*. On dissout 0.6 g de chlorure d'aluminium dans 20 cm³ d'éther anhydre puis on ajoute 0.5 g d'hydrure d'aluminium lithium. Le mélange est agité pendant 1½ h, 1.75 g de (Ie) en solution dans 5 cm³ d'éther anhydre est ajouté au milieu réactionnel. L'agitation se poursuit pendant 14 h. L'excès d'hydrure est détruit avec de l'acétone et le contenu du ballon est hydrolysé avec une solution glacée d'acide chlorhydrique à 20%. La phase organique est extraite à l'éther et séchée sur sulfate de sodium. Le vinylphényl(1-naphtylméthyl)silane (If) est isolé par distillation. Eb. 180–183°/1.2–1.3 mm; Rdt. 63%. (Trouvé: C, 82.21; H, 6.61; Si, 10.26. C₁₉H₁₈Si calc.: C, 83.15; H, 6.61; Si, 10.24%.) IR: ν (Si-H) 2120 cm⁻¹. RMN: τ 5.34 ppm (quadruplet, J 3.5 Hz), SiH; τ 7.15 ppm (doublet, J 3.5 Hz), méthylène.

(3). *Réduction avec LiAlH₄*. On ajoute 6 g (0.02 mole) du composé (Ie) en solution dans 15 cm³ d'éther anhydre à 1.7 g d'hydrure d'aluminium lithium dans 20 cm³ d'éther anhydre. Après agitation, pendant 5 h à température ambiante, le mélange est porté à reflux pendant 1 h. L'excès d'hydrure est détruit par de l'acétone et le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé avec une solution d'acide chlorhydrique à 20%. Après extraction à l'éther, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant chassé. La distillation donne un mélange de vinylphényl(1-naphtylméthyl)silane (If) (90%) et de phényl(1-naphtylméthyl)éthylsilane (IV) (10%) avec un rendement quantitatif. Eb. 168–172°/0.5–0.6 mm.

Le mélange ainsi obtenu est remis en réaction en présence d'hydrure d'aluminium lithium et chauffé à reflux pendant 30 h, puis l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 15 h. On obtient uniquement du phényl(1-naphtyl-

méthyl)éthylsilane (IV). Eb. 162–165°/0.4–0.5 mm; Rdt. 70%. (Trouvé: C, 81.89; H, 7.11; Si, 10.15. $C_{19}H_{20}Si$ calc.: C, 82.55; H, 7.29; Si, 10.16%) IR: $\nu(Si-H)$ 2130 cm^{-1} . RMN: τ 2.62 ppm (quintuplet, J 3.5 Hz), SiH; τ 7.25 ppm (doublet, J 3.5 Hz), méthylène; τ 9.2 ppm, éthyle.

II. Préparation des 1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrènes

(a). 2,2-Dichloro-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIa). On mélange 53.4 g (0.2 mole) de (Ia), 75 cm^3 de benzène anhydre et 26 g de chlorure d'aluminium. Un courant d'azote sec traverse le milieu réactionnel. L'agitation est maintenue pendant 3 h à température ambiante puis pendant 1 h à 45°. On laisse refroidir le mélange pendant $\frac{1}{2}$ h en agitant et 80 g de chlorure de sodium (gros excès) sont ajoutés pour complexer le chlorure d'aluminium. L'agitation est conservée pendant 2 h. Après filtration, le mélange réactionnel est passé sur du noir animal, décanté puis le solvant est chassé sous pression réduite. Les produits sont distillés. On obtient d'une part le composé (IIa). Eb. 143–146°/0.1–0.2 mm; Rdt. 30–35%, F. 58°. (Trouvé: C, 58.93; H, 4.70. $C_{13}H_{12}Cl_2Si$ calc.: C, 58.42; H, 4.53%) D'autre part, du (1-naphtylméthyl)-phénéthylchlorosilane (IIIa) a été isolé. Eb. 185°/0.2 mm; Rdt. 5–10%. Analyse du produit diméthoxylé (IIIb): (Trouvé: C, 75.18; H, 6.99; Si, 8.33. $C_{21}H_{24}O_2Si$ calc.: C, 74.95; H, 7.19; Si, 8.35%) RMN, (produit diméthoxylé) (IIIb): τ 2.8 ppm, protons aromatiques; τ 6.68 ppm (singulet), méthoxy; τ 7.46 ppm (singulet), protons en α du naphthyle; τ 7.6 ppm, protons en α du phényle; τ 9.2 ppm protons en α du Si.

(b). 2,2-Diméthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIb). À 11 g (0.04 mole) de (IIa) en solution dans 125 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute un mélange de 2.6 g de méthanol et 8.6 g de cyclohexylamine dans 125 cm^3 d'éther anhydre. Une agitation vigoureuse est maintenue pendant 3 h. Le milieu réactionnel est filtré pour éliminer le précipité de chlorhydrate de cyclohexylamine, le solvant est chassé, et les produits sont distillés. On obtient 9.8 g de (IIb). Eb. 145–149°/0.2–0.3 mm; Rdt. 92%. (Trouvé: C, 68.25; H, 7.04; Si, 10.98. $C_{15}H_{18}O_2Si$ calc.: C, 69.72; H, 7.02; Si, 10.87%)

IR: disparition de la bande à 1005 cm^{-1} ; forte diminution d'intensité de la bande à 1590 cm^{-1} . RMN: τ 2.6 ppm, protons aromatiques; τ 6.65 ppm (singulet), méthoxy; τ 7.05 ppm (triplet déformé, J 7 Hz), protons H^4 ; τ 7.65 ppm (singulet), protons H^1 ; τ 9.16 ppm (triplet déformé, J 7 Hz), protons H^3 .

(c). 2,2-Diméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIc). On ajoute 25.8 g (0.1 mole) de (IIb) dilués dans 100 cm^3 de THF à de l'iodure de méthylmagnésium préparé à partir de 56.8 g (0.5 mole) d'iodure de méthyle. Après l'addition, il est nécessaire de porter le mélange à reflux. Le milieu réactionnel est hydrolysé, la phase organique est extraite à l'éther, séchée sur sulfate de sodium et le solvant est chassé. La distillation donne 18.2 g de (IIc). Eb. 165–168°/12 mm; Rdt. 80%. (Trouvé: C, 79.57; H, 8.24; Si, 12.51. $C_{15}H_{18}Si$ calc.: C, 79.58; H, 8.01; Si, 12.41%) RMN: τ 2.5 ppm, protons aromatiques; τ 7.10 ppm, (triplet, J 7 Hz), protons H^4 ; τ 7.71 ppm (singulet), protons H^1 ; τ 9.22 ppm (triplet J 7 Hz), protons H^3 ; τ 9.97 ppm (singulet), méthyle.

(d). 2,2-Diphényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IId). On additionne 42.1 g (0.16 mole) de (IIb) en solution dans 250 cm^3 d'éther anhydre au bromure de phénylmagnésium préparé selon la méthode classique à partir de 78.5 g (0.5 mole) de bromobenzène. Le mélange réactionnel porté à reflux pendant 24 h, est ensuite hydrolysé. La phase organique est extraite à l'éther, puis séchée sur du sulfate de

sodium et le solvant est chassé. On obtient 44.6 g de (IIId). Eb. 233–235°/0.4 mm; Rdt. 78%; F. 82°. (Trouvé: C, 85.81; H, 6.41; Si, 8.26. $C_{25}H_{22}Si$ calc.: C, 85.66; H, 6.33; Si, 8.01%.)

(e). Réduction par l'hydrure d'aluminium lithium. (1). 1,2,3,4-Tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIg). À 2.4 g d'hydrure d'aluminium lithium dans 20 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 6 g (0.023 mole) de (IIb) dilués dans 10 cm³ d'éther anhydre. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que la réaction, qui est fortement exothermique soit terminée. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux pendant 1 h. L'excès d'hydrure est détruit avec de l'acétone, l'hydrolyse est effectuée avec une solution glacée d'acide chlorhydrique à 20% et extrait à l'éther. Après extraction à l'éther, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant chassé; 3.2 g de (IIg) sont obtenus par distillation. Eb. 162–164°/11 mm; Rdt. 70%. Le produit cristallise dans le pentane; F. 37.5°. (Trouvé: C, 78.70; H, 7.05; Si, 14.25. $C_{13}H_{14}Si$ calc.: C, 78.72; H, 7.11; Si, 14.16%.) IR: $\nu(Si-H)$ 2130 cm⁻¹ (très intense).

(2). 2-Phényl-2-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIe). Nous avons employé la même méthode que dans le cas du composé (Ie). Le magnésien préparé à partir de 18.9 g (0.12 mole) de bromobenzène est ajouté à 28.4 g (0.11 mole) de (IIa) en solution dans 120 cm³ d'éther anhydre. Après hydrolyse, extraction à l'éther, évaporation du solvant on obtient par distillation 25 g de (IIe). Eb. 193–196°/0.3 mm; Rdt. 75%. Le produit (IIe) cristallise dans le pentane, F. 46°. (Trouvé: C, 78.46; H, 6.64; Si, 9.43. $C_{20}H_{20}OSi$ calc.: C, 78.90; H, 6.62; Si, 9.23%.)

(3). 2-Phényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIf). La réduction du composé (IIe) est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que pour le composé (IIb) avec cependant une quantité d'hydrure d'aluminium lithium deux fois plus faible, 3.6 g de produit (IIf) sont obtenus par distillation. Eb. 198–202°; Rdt. 66%. Après plusieurs cristallisations dans l'hexane: F. 48–49°. (Trouvé: C, 83.12; H, 6.37; Si, 10.45. $C_{19}H_{18}Si$ calc.: C, 83.15; H, 6.61; Si, 10.24%.) IR: $\nu(Si-H)$ 2120 cm⁻¹. RMN τ 5.48 ppm (quintuplet détriplé, J 3 Hz), protons SiH; τ 7.03 ppm (triplet, J 7 Hz), protons H⁴; τ 7.40 ppm (doublet J 3 Hz), protons H¹; τ 8.9 ppm (massif), protons H³.

III. Action des organométalliques

(a). Préparation des dérivés fonctionnels. (1). Vinylphényl(1-naphtylméthyl)-méthoxysilane (Ie). Cette synthèse a déjà été décrite dans le paragraphe (I, e, 1).

(2). Vinylphényl-1-naphtylméthylfluorosilane (Ig). Un mélange de 9.1 g (0.03 mole) de (Ie), 2.1 g (0.015 mole) d'éthérate de trifluorure de bore et de 20 cm³ d'éther anhydre est chauffé à reflux pendant 5 h. Le solvant est chassé; 5.2 g de (Ig) sont obtenus par distillation. Eb. 167–171°/0.4 mm: Rdt. 60%. (Trouvé: C, 77.94; H, 5.94; F, 6.40; Si, 9.34. $C_{19}H_{17}FSi$ calc.: C, 78.03; H, 5.86; F, 6.50; Si, 9.61%.) IR: Si-F 835 cm⁻¹ (très intense). RMN τ 7.20 ppm (doublet, J 6 Hz), méthylène.

(3). Vinylphényl(1-naphtylméthyl)chlorosilane (Ih). Un courant de chlore sec traverse une solution de 1.5 g (0.0055 mole) de silane (If) dans 25 cm³ de tétrachlorure de carbone (1 min environ). Cette solution est maintenue à 0°. Une coloration verte indique la présence d'un excès de chlore. Cet excès de chlore ainsi que le tétrachlorure de carbone sont chassés sous un léger vide et le résidu, dilué dans l'hexane, est mis à cristalliser. Après plusieurs recristallisations, on obtient 1.45 g de cristaux. F. inst. 84°; Rdt. 85%.

(4). 2-Phényl-2-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIe). Cette synthèse a déjà été décrite dans le paragraphe (II, e, 2).

(5). 2-Phényl-2-fluoro-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIh). Un mélange de 6.1 g (0.02 mole) de (IIe), 1.4 g (0.01 mole) d'éthérate de trifluorure de bore et de 30 cm³ d'éther anhydre est chauffé à reflux pendant 5 h. Le solvant est évaporé et le mélange obtenu est distillé jusqu'à 100° sous 12 mm Hg. Le résidu est mis à cristalliser dans l'hexane. Au bout de deux recristallisations, on obtient 3.8 g de (IIh). F. 88°; Rdt. 65%. (Trouvé: C, 78.20; F, 6.69. C₁₉H₁₇FSi calc.: C, 78.03; F, 6.50%.)

(6). 2-Phényl-2-chloro-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIi). Le composé (IIi) a été obtenu de la même façon que son homologue linéaire (Ih). Cf. paragraphe (III, a, 3). F. inst 120°; Rdt. 80%.

(b). Préparation des organométalliques. (1). Iodure de méthylmagnésium. Il est obtenu à partir de 5.7 g (0.04 mole) d'iodure de méthyle, 1 g de magnésium et 20 cm³ d'éther anhydre. La température du milieu étant de 25° pendant l'addition, le rendement, déterminé par pesée du magnésium restant est de 57%.

(2). Bromure d'allylmagnésium. Cet organométallique est préparé à partir de 2.2 g (0.09 at. g) de magnésium, 7.2 g (0.06 mole) de bromure d'allyle et 30 cm³ d'éther anhydre. L'addition est lente (8 h) et la température du milieu réactionnel est maintenue à 0°. Rdt. 65%.

(3). Bromure de crotylmagnésium. Il est préparé de la même façon que le bromure d'allylmagnésium à partir de 2.2 g (0.09 at. g) de magnésium, 8.2 g (0.06 mole) de bromure de crotyle et 30 cm³ d'éther anhydre. Rdt. 70%.

(4). Crotyllithium. Il est préparé par action de 17.8 g (0.12 mole) d'éther oxyde de phényle et de crotyle dans 30 cm³ de THF anhydre sur 4.2 g (0.6 at. g) de lithium fraîchement martelé, découpé en fines lamelles et recouvert de 60 cm³ de THF. L'addition se fait sous courant d'azote sec, le milieu étant maintenu à -20°. Après agitation durant 2 h à température ambiante, la solution est décantée. Rdt. 70-75%.

(c). Réactions de condensation. Toutes les réactions de condensation ont été effectuées avec 1.5 g de silane en solution dans 30 cm³ d'éther anhydre et l'organométallique a toujours été mis en excès (trois fois plus). Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince, l'agitation et éventuellement le reflux (pour les organomagnésiens) ont été arrêtés dès que la réaction semblait complète. Les autres conditions expérimentales sont résumées dans les Tableaux 1 et 2 de la partie théorique.

Tous les produits ont été isolés par chromatographie sur colonne d'alumine avec comme éluant un mélange de benzène (50%) et d'éther de pétrole 40-65° (50%).

(d). Identification des produits. (1). Vinylallylphényl(1-naphtylméthyl)silane (II). (Trouvé: C, 83.97; H, 7.01; Si, 9.01. C₂₂H₂₂Si calc.: C, 84.02; H, 7.05; Si, 8.93%.) IR: bande très intense à 1625 cm⁻¹. RMN: τ 7.14 ppm (singulet), protons du méthylène en α du naphtyle; τ 8.18 ppm (doublet, *J* 7.5 Hz), protons du méthylène en α du vinyle.

(2). Vinylcrotylphényl(1-naphtylméthyl)silane (IIj). (Trouvé: C, 84.23; H, 7.30; Si, 8.35. C₂₃H₂₄Si calc.: C, 84.11; H, 7.34; Si, 8.55%.) IR: absence de bande à 1625 cm⁻¹.

(3). 2-Méthyl-2-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIj). (Trouvé: C, 83.10; H, 6.92. C₂₀H₂₀Si calc.: C, 83.27; H, 6.99%.) IR: Si-CH₃ 1245 cm⁻¹.

(4). 2-Allyl-2-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (IIk). (Trouvé: C, 83.77; H, 6.97. $C_{22}H_{22}Si$ calc.: C, 84.02; H, 7.05%.) IR: bande très intense à 1625 cm^{-1} . RMN: τ 7.10 ppm (triplet, J 7 Hz), protons H^4 ; τ 7.48 ppm (doublet, J 4.5 Hz), protons H^1 ; τ 8.32 ppm (doublet, J 7.5 Hz), protons du méthylène; τ 8.93 ppm (triplet, J 7 Hz), protons H^3 .

(5). 2-Crotyl-2-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-2-silaphénanthrène (III). (Trouvé: C, 84.35; H, 7.35; Si, 8.55. $C_{23}H_{24}Si$ calc.: C, 84.11; H, 7.34; Si, 8.50%.) IR: Absence de bande à 1625 cm^{-1} .

(6). *Mélanges de forme linéaire et de forme transposée dans les crotylsilanes.* Il n'a pas été possible de séparer les mélanges ni en chromatographie en phase vapeur (colonne SE 30, température: 280 et 300° , débit d'hydrogène $50\text{ cm}^3/\text{min}$) ni en chromatographie sur couche mince.

La forme transposée des crotylsilanes a été mise en évidence par l'apparition en IR d'une bande à 1625 cm^{-1} caractéristique de la double liaison allylique.

Les pourcentages de forme transposée et de forme linéaire ont été calculés à partir des spectres de RMN par intégration des protons vinyliques, en prenant les protons aromatiques comme référence.

IV. Essai de préparation d'une silylcétone cyclique

(a). *Préparation du dérivé tribromé (V).* On mélange 11.7 g (0.033 mole) de (IIId), 23.5 g (0.132 mole) de *N*-bromosuccinimide, 100 cm^3 de CCl_4 en présence d'une très faible quantité de peroxyde de benzoyle. La réaction initiée par chauffage est très violente au début. Lorsque la réaction exothermique a cessé, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 h, puis l'agitation est maintenue $1\frac{1}{2}$ h à température ambiante. La solution est filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit cristallise dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole $40\text{--}60^\circ$ (7.4 g). Rdt. 38%; F. inst. 225° . Le spectre IR montre l'absence de liaison carbone aliphatique hydrogène et possède les bandes caractéristiques de la liaison $Si-C_6H_5$ (1425 et 1110 cm^{-1}) et une bande intense de vibration d'allongement de $C=C$ à 1590 cm^{-1} qui résulte de la superposition de la bande due au groupement naphthyle et de celle due à la double liaison. RMN: τ 4.27 ppm, proton vinylique; τ 2.2 ppm, protons aromatiques. L'intensité relative du premier signal est égale à $\frac{1}{16}$ en prenant comme référence l'intensité des signaux des protons aromatiques.

(b). *Hydrolyse du produit tribromé.* Un mélange, composé de 13 g (0.022 mole) de (V), 100 cm^3 d'acétone, 25 cm^3 de benzène, 20 cm^3 d'eau et 9.2 g (0.055 mole) d'acétate d'argent, est agité pendant 18 h à l'abri de la lumière, puis il est filtré, hydrolysé et extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est chassé. Le produit d'ouverture du cycle (VI) est isolé par chromatographie sur colonne. Le spectre IR de ce produit présente un massif à 3410 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H et une bande de forte intensité à 1705 cm^{-1} , c'est à dire dans la région caractéristique de la vibration de la liaison $C=O$ des aldéhydes aromatiques. Par ailleurs, ce spectre montre l'absence de liaison carbone aliphatique-hydrogène.

V. Préparation et essai de dédoublement de menthoxysilanes

(a). *Préparation et dédoublement du vinylphényl(1-naphtylméthyl)menthoxysilane (II).* On mélange 37.2 g (0.122 mole) de (Ie), 19.9 g de 1-menthol, une pastille de potasse en poudre et 50 cm^3 de toluène. Le milieu réactionnel est chauffé doucement

jusqu'à ce que l'azéotrope toluène/méthanol distille. Le solvant éliminé est remplacé par addition de toluène (150 à 200 cm^3) durant 6 h . Après refroidissement, le mélange est lavé avec 250 cm^3 d'eau pour enlever la potasse et extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est éliminé. Par distillation, on obtient 7.4 g de (II) (Eb. 209 – $214^\circ/1.2$ – 1.5 mm ; Rdt. 14%) et 13.5 g de vinylphénylméthoxymenthoxysilane (VIII) (Eb. $155^\circ/1.2$ – 1.0 mm ; Rdt. 35%) (Trouvé: C, 72.00 ; H, 9.50 ; Si, 9.01 . $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 71.64 ; H, 9.49 ; Si, 8.82% .) RMN: τ 2.6 ppm , phényle; τ 4.0 ppm , vinyle; τ 6.53 ppm (2 pics), protons du groupement méthoxy et proton en α de l'oxygène du groupement menthoxy; τ 9.1 ppm , protons du groupement menthoxy. Un des isomères de (II) est séparé par cristallisation dans le pentane à -45° . F. 65 – 66° . Rotation: 52.5 mg de produit sont dissous dans 5 cm^3 de pentane anhydre. L'angle de rotation est de -0.520° . $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$. (Trouvé: C, 80.37 ; H, 8.44 ; $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{OSi}$ calc.: C, 81.25 ; H, 8.47% .)

La même réaction effectuée avec du méthanolate de sodium à la place de la potasse permet d'obtenir 16% de (VIII) et 23% de (II).

(b). *Préparation et essai de dédoublement du vinyl(p-méthoxyphényl)(1-naphtylméthyl)menthoxysilane (In)*. (1). *Synthèse du vinyl(p-méthoxyphényl)(1-naphtylméthyl)méthoxysilane (Im)*. Le bromure de (p-méthoxyphényl)magnésium est préparé à partir de 18.7 g (0.1 mole) de p-bromoanisole, de 2.4 g (0.1 at. g) de magnésium et de 100 cm^3 d'éther anhydre. À la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1 h . Le rendement, calculé par pesée du magnésium restant, est de 66% . Le magnésien est ajouté à 19.3 g (0.075 mole) de (Ib) dilués dans 100 cm^3 d'éther anhydre. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 12 h . Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium et extrait à l'éther. La phase surnageante est séchée sur sulfate de soude et le solvant est chassé. Le produit est isolé par distillation. Eb. 187 – $192^\circ/0.2$ – 0.3 mm . (Trouvé: C, 75.22 ; H, 6.59 ; Si, 8.36 . $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 75.41 ; H, 6.63 ; Si, 8.40% .)

(2). *Préparation et essai de dédoublement du vinyl(p-méthoxyphényl)(1-naphtylméthyl)menthoxysilane (In)*. Nous avons employé la même méthode qu'au paragraphe (V, a). (Im) (8.4 g , 0.025 mole), 5 g (0.032 mole) de 1-menthol, 100 cm^3 de toluène et du méthanolate de sodium sont chauffés doucement pendant 24 h . Le méthanol qui se forme au cours de la réaction est éliminé par distillation sous forme d'azéotrope avec le toluène. Après refroidissement, le mélange est lavé à l'eau pour enlever le méthanolate de sodium et la phase organique est extraite à l'éther et séchée. Le solvant est éliminé et le produit est obtenu par distillation. Eb. 210 – $215^\circ/0.3\text{ mm}$. Un essai de dédoublement par cristallisation ne donne aucun résultat.

(c). *Préparation et dédoublement du 2-phényl-2-menthoxy-1,2,3,4-tétrahydrophénanthrène (IIn)*. L'échange du groupement OCH_3 par le 1-menthol est effectué avec 40 g (0.13 mole) de (IIe), 21.8 g (0.14 mole) de 1-menthol, du méthanolate de sodium et 100 cm^3 de toluène anhydre. Le mélange est chauffé pendant 6 h avec élimination du méthanol sous forme d'azéotrope avec le toluène. Après refroidissement, le mélange est lavé avec 250 cm^3 d'eau, extrait à l'éther. La phase étherée est séchée, le solvant éliminé. Par distillation, on obtient 38.5 g de (IIn). Eb. 220 – $225^\circ/0.2\text{ mm}$; Rdt. 68% . (Trouvé: C, 80.12 ; H, 8.33 ; Si, 6.34 . $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{OSi}$ calc.: C, 81.25 ; H, 8.47 ; Si, 6.55% .) Un essai de dédoublement par cristallisation préférentielle d'un des diastéréoisomères s'est soldé par un échec.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CORRIU ET J. MASSE, *Chem. Commun.*, (1968) 1373; *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5197.
 - 2 R. CORRIU, B. HENNER ET J. MASSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3013.
 - 3 R. CORRIU, J. MASSE ET G. ROYO, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 264 (1967) 987.
 - 4 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER ET X. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.
 - 5 A. G. BROOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4373.
 - 6 R. CORRIU ET J. MASSE, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 266 (1968) 1709.
 - 7 A. G. BROOK, *Symp. Int. Prague, 1965*, International Union of pure and applied chemistry; *Organo-silicon chemistry*, Butterworths, London, 1966, p. 224.
- J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 47-58