

Application des propriétés réductrices des organomagnésiens
à la préparation de nouveaux organosilanes asymétriques

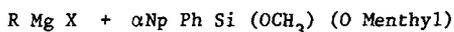
R. CORRIU et G. LANNEAU
Laboratoire Associé au C. N. R. S. N° 82
Laboratoire des Organométalliques
Faculté des Sciences - 34 - Montpellier - (France)

(Received in France 7 December 1969; received in UK for publication 11 December 1969)

Dans une communication précédente (1), nous avons signalé la formation de produits de réduction lors de l'action d'organomagnésiens saturés sur un alcoxyasilane optiquement actif, l' α -naphtylphényl - méthoxy (-) menthoxyasilane (I) $[F = 101^\circ\text{C}, [\alpha]_D = -58,4^\circ]$. Nous avons observé en particulier que le caractère réducteur des réactifs de Grignard encombrés (Bromures d'isopropyl, de cyclohexyl et de *t*-butyl magnésium) favorisait la réduction aux dépens de la substitution.

Cependant Et MgBr et *n*Pr MgBr sont également susceptibles de conduire à des produits de réduction lorsque la température de réaction dépasse 100°C (tableau I).

TABLEAU I



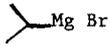
R Mg X	Conditions opératoires		$\alpha\text{Np Ph Si R}_2$ %	$\alpha\text{ Np Ph Si H R}$	
	Temps - h -	Température $^\circ\text{C}$		%	$[\alpha]_D$
Et Mg Br	12	80 - 90	40	60	+ 14,4°*
	+	200			
	2	120 - 130	55	45	- 7,1°
<i>n</i> Pr Mg Br	12	95 - 100	10	90	+ 9,7°
	+	180			
	6	145 - 150	15	85	- 4,3°

* Pureté optique 60%.

La rotation spécifique maximum de l' $\alpha\text{Np Ph Et Si H}$, $[\alpha]_D = + 24,3^\circ$ de pureté optique supérieure à 98% a été déterminée dans un précédent travail (2), par la méthode de C. FOUQUEY et J. JACQUES (3). Dans les autres cas, il est impossible de connaître les puretés optiques, les silanes n'étant pas cristallisés.

Il est remarquable de constater que des conditions expérimentales différentes conduisent aux silanes énantiomères. En chauffant le milieu réactionnel à température élevée en début de réaction, on obtient le silane lévogyre ; par contre, si le chauffage est effectué en fin de réaction, on aboutit au silane dextrogyre. Avec le bromure de cyclohexyle et le bromure d'isopropyle, les silanes obtenus à partir du même dérivé bifonctionnel (I) sont toujours lévogyres (tableau II). L'activité optique est d'autant plus importante que la température réactionnelle est élevée.

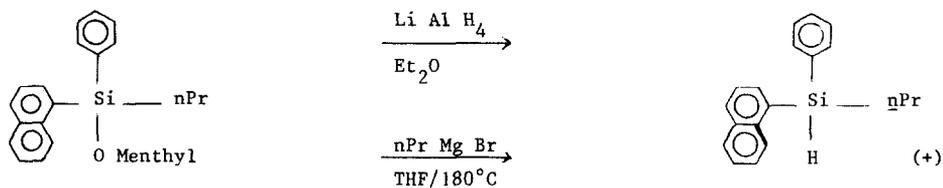
TABLEAU II

R Mg X	Conditions opératoires		$[\alpha]_D$
	- h -	Tempér. °C	
 Mg Br	24	115 - 120	- 4,6°
	6	130 - 140	- 5,7°
	2	160 - 180	- 7,1°
	5mn	200	-14,3°
C_6H_{11} Mg Br	100	110 - 115	- 2,7°

L'action du chlorure de tertiobutyl magnésium conduit au produit correspondant à la réduction des deux fonctions alcoyles.

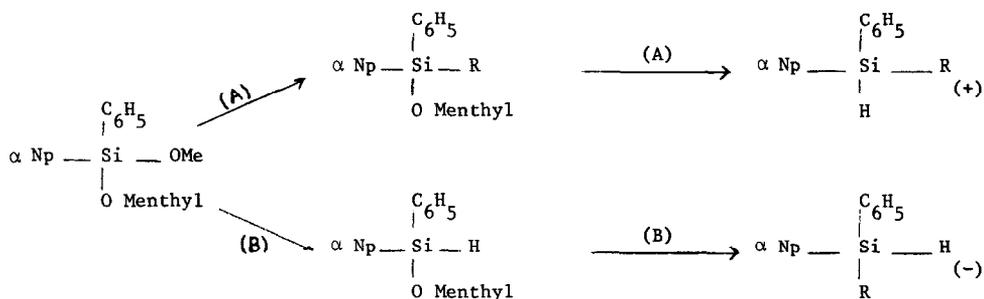
Il nous a alors semblé intéressant d'expliquer ces résultats expérimentaux, et cela nous a amené à étudier la stéréochimie de ces réactions. Toutes les études stéréochimiques concernant l'action des organomagnésiens sur les alcoylsilanes ont montré que les substitutions s'effectuent avec rétention de configuration (4) (5) (6). Cette étude a été effectuée sur différents modèles asymétriques. Nous avons pu montrer également que les réductions effectuées par les magnésiens s'effectuent aussi avec rétention de la configuration.

En effet, à partir de l' α N_p Ph nPr Si-O-Men, $[\alpha]_D = -62,2^\circ$ nous obtenons le même silane dextrogyre en réduisant soit par nPr Mg Br à température élevée, soit par Li Al H₄.



Les hydrures métalliques étant connus pour réagir avec rétention de configuration, on peut aussi constater la même stéréochimie pour la réduction par les magnésiens saturés.

Puisque les différentes réactions s'effectuent avec rétention, la formation des silanes énantiomères peut donc se produire selon les deux schémas suivants :



La séquence (A) conduit, à partir du silane (I) au composé dextrogyre.

La séquence (B) explique le fait que l'on obtient le silane lévogyre soit par chauffage à température élevée, soit par action de magnésiens encombrés. Les résultats expérimentaux montrent qu'une élévation de température favorise la réduction. A 200°C, la réaction est très rapide et stéréospécifique.

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par J. VALADE et F. METRAS (7). Ces auteurs ont montré qu'à la température de décomposition du magnésien, l'agent de réduction était l'hydruire de magnésium provenant de la dégradation du réactif. On doit donc logiquement conclure à un tel mécanisme lors des réductions très rapides et très stéréospécifiques s'effectuant à température élevée. Toutefois, les réductions semblent également possibles à des températures inférieures à celles de la décomposition des magnésiens. On ne peut donc exclure totalement l'intervention d'un autre processus de réduction par les magnésiens, analogue à celui proposé par SOMMER (8). La stéréospécificité plus faible observée à ces températures correspond alors à une compétition entre les schémas (A) et (B).

Par cette méthode, nous avons pu synthétiser deux nouveaux modèles asymétriques, l' $\alpha \text{ Np Ph iPr Si H (-)}$ et l' $\alpha \text{ Np Ph C}_6\text{H}_{11} \text{ Si H (-)}$. Ces deux composés ne sont pas accessibles en utilisant les méthodes usuelles. En effet, par action des hydrures métalliques sur l' $\alpha \text{ Np Ph iPr Si-O-Men}$ et l' $\alpha \text{ Np Ph C}_6\text{H}_{11} \text{ Si-O-Men}$, on obtient le produit de réduction $\alpha \text{ Np Ph Si H}_2$, avec coupure de la liaison Si-C (1). Par contre, l'action du bromure d'isopropylmagnésium et du bromure de cyclohexylmagnésium sur le dérivé bifonctionnel (I) conduit par un procédé direct et avec de bons rendements aux silanes attendus.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - R. CORRIU, G. LANNEAU et G. ROYO
Bull. Soc. Chim. 1968 - 1 - 458

- 2 - R. CORRIU et G. ROYO
J. Organometal. Chem. 1968 - 14 - 291

- 3 - C. FOUQUEY et J. JACQUES
Tetrahedron 1967 - 23 - 4009

- 4 - L.H. SOMMER, W.D. KORTE and P.G. RODEWALD
J. Amer. Chem. Soc. 1967 - 87 - 862

- 5 - R. CORRIU et J. MASSE
Chem. Comm. 1968 - 1373

- 6 - R. CORRIU et G. LANNEAU
C.R. Acad. Sci. 1968 - 267 - 782

- 7 - F. METRAS, J.P. DUPIN, B. LACOUT-LOUSTALET et J. VALADE
IIème Symposium International sur la Chimie des Composés organiques du Silicium
Bordeaux 1968

F. METRAS Thèse - Bordeaux - 1967

JOLIBOIS C.R. Acad. Sci. 1912 - 155 - 353

- 8 - L. H. SOMMER, G.A. PARKER and C.L. FRYE
J. Amer. Chem. Soc. 1964 - 86 - 3276 - 3280