

Preliminary communication

UTILISATION DES DERIVES SILA-OXA- ET SILA-THIA-CYCLOALCANES EN SYNTHESE ORGANOSILICIEE. PREPARATION DE DERIVES FONCTIONNELS SUR L'ATOME DE SILICIUM ET SUR UNE CHAINE CARBONEE

P.J. BORONI, R.J.P. CORRIU* et C. GUERIN

Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex (France)
 (Reçu le 3 novembre 1975)

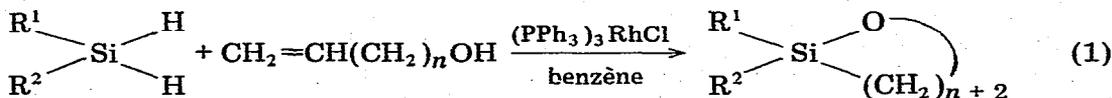
Summary

Functional silanes, such as alcohols, mercaptans and aldehydes, with an organic function on an alkyl chain are prepared from silaoxa- and silathia-cycloalkanes.

Nous décrivons ici les premiers résultats concernant l'utilisation de dérivés sila-oxa- et sila-thia-alcanes comme intermédiaires de synthèse permettant d'accéder à des silanes fonctionnels portant une fonction organique sur une chaîne carbonée.

Dans le cadre de l'étude du mécanisme de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium, les dérivés α -naphtyl-2 phényl-2 sila-2 cyclopentane et cyclohexane racémiques [1, 2] et optiquement actifs [3] ont été préparés.

Une voie d'accès particulièrement intéressante est la condensation d'un alcool éthylénique sur l' α -naphtyl phényl silane en présence de $(PPh_3)_3RhCl$ [2] (éq. 1).

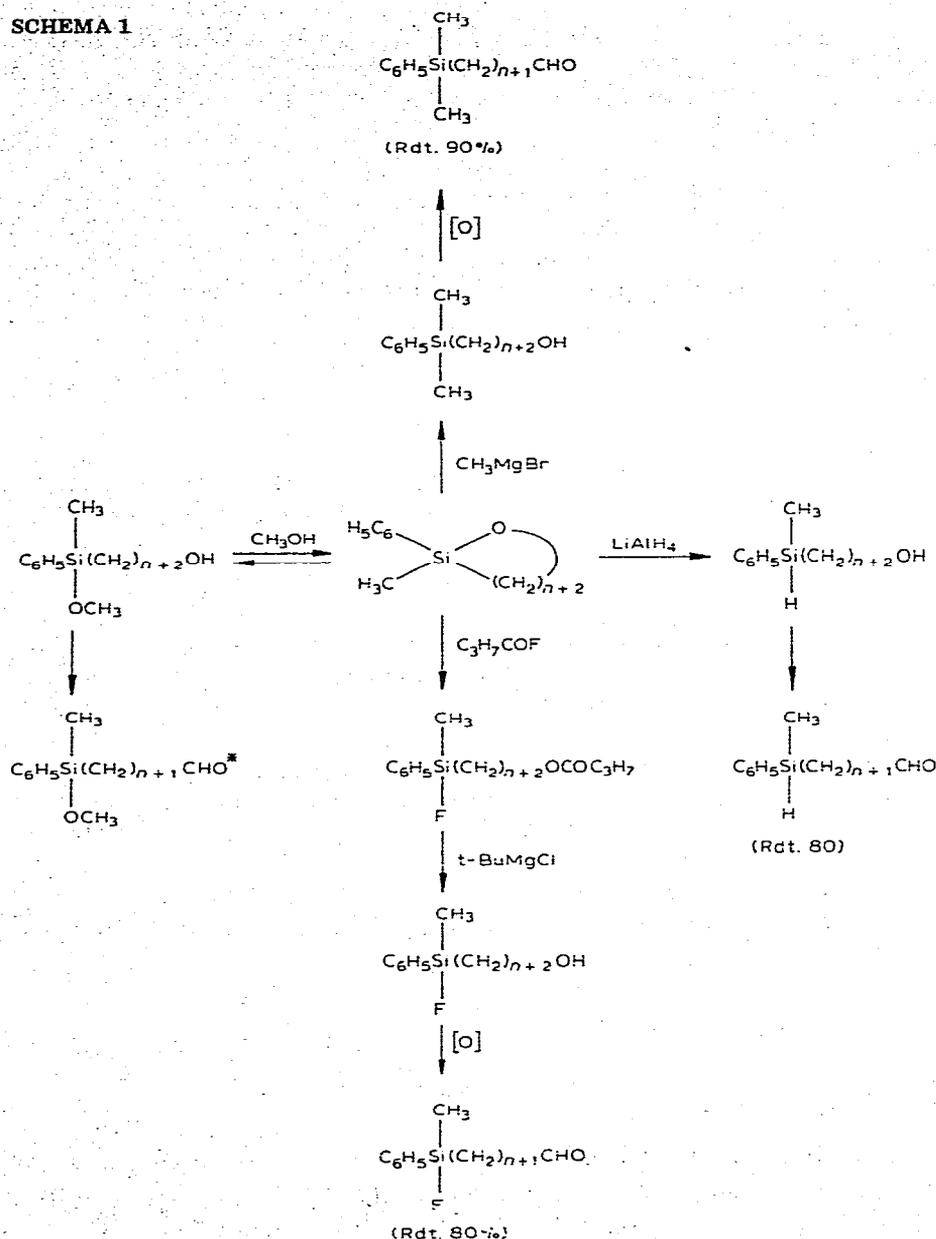


$R^1 = C_6H_5$, $R^2 = \alpha$ -naphtyl, $n = 1, 2$

Nous avons préparé quantitativement selon cette méthode les dérivés sila-oxa cyclaniques correspondant à $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$ et $n = 1, 2, 9$. Il est à noter que dans le cas $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = \alpha$ -naphtyl seul le produit monomère se forme: pour $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, un mélange des produits monomère et dimère est obtenu.

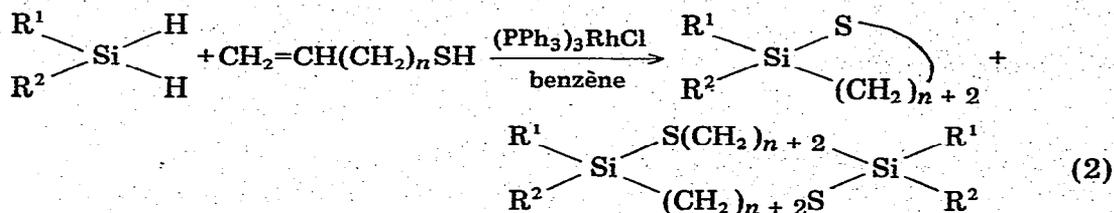
Les différents mélanges monomère—dimère obtenus ont été soumis à différents réactifs d'ouverture [1, 3, 4], fournissant quantitativement les alcools. Ceux-ci ont été oxydés en dérivés carbonylés selon la méthode de Corey et coll. [5], les aldéhydes correspondant sont obtenus, la fonction fixée au silicium étant maintenue dans tous les cas (Schéma 1).

SCHEMA 1



*L'ouverture équilibrée du dérivé sila-oxa-cycloalcanes ne nous permet pas d'avoir des rendements reproductibles au cours de la préparation du dérivé carbonylé.

Nous avons également transposé la méthode de préparation des sila-oxa-cyclohexanes aux dérivés sila-thia-cyclaniques (éq. 2).



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $n = 1, 2$

Le mélange obtenu selon l'éq. 2, traité par LiAlH_4 , conduit au produit d'ouverture correspondant: $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}(\text{CH}_2)_{n+2}\text{SH}$. Ces réactions constituent donc une bonne voie d'accès à des dérivés fonctionnels du type: $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$, où X peut être égal à H, OCH_3 , F et Y à OH, CHO, SH.

Bibliographie

- 1 R. Corriu et A. Kpton, à paraître.
- 2 R. Corriu et J. Moreau, à paraître.
- 3 R. Corriu, C. Guerin et J. Masse, Chem. Commun., (1975) 75.
- 4 M. Massol, J. Barrau, J. Satge et B. Bouyssieres, J. Organometal. Chem., 80 (1974) 47.
- 5 E.J. Corey et C.U. Kim, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 7586.