

STÉRÉOCHIMIE DE RÉACTIONS D'ORGANOMAGNÉSIENS SUR DES ORGANOSILANES OPTIQUEMENT ACTIFS. INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS

R. CORRIU et G. ROYO

Laboratoire des Organométalliques associé au CNRS No. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34-Montpellier (France)

(Reçu le 3 février 1972)

SUMMARY

The stereochemistry of the reactions of Grignard reagents and of dialkylmagnesium with methylphenyl- α -naphthylsilane, ethylphenyl- α -naphthylsilane, vinylphenyl- α -naphthylsilane and their derivatives has been determined.

The observed stereochemistry depends on the leaving group, the Grignard reagent and the reaction medium (solvent and dissolved salts).

With chlorosilanes, inversion of configuration, and with methoxysilanes, retention, are always observed. In the case of fluorosilanes the stereochemistry depends on the Grignard reagent and the solvent used. α,β -Unsaturated Grignard reagents and dialkylmagnesiums react with fluorosilanes with inversion of configuration irrespective of the solvent. Saturated or acetylenic Grignard reagents and dialkylmagnesiums react with inversion of configuration in diethyl ether. The stereochemistry is generally retention of configuration with THF or DMF as solvent.

The results obtained imply that electrophilic assistance by the metal is not the essential factor orientating the stereochemistry towards retention of configuration. An S_N1-S_i mechanism does not explain all the experimental results. It seems that the observed stereochemistry is connected with the polarity and polarisability of the leaving group as well as with the relative electron donating ability of the entering nucleophile.

RÉSUMÉ

La stéréochimie de l'action d'organomagnésiens et de dialkylmagnésiens sur le méthylphényl- α -naphthylsilane, l'éthylphényl- α -naphthylsilane, le vinylphényl- α -naphthylsilane et leurs dérivés a été déterminée.

La stéréochimie observée dépend de la nature du groupement substitué de celle de l'organomagnésien et de la nature du milieu réactionnel (solvant et sels dissous).

Les chlorosilanes conduisent toujours à de l'inversion de configuration, les méthoxysilanes à de la rétention de configuration, les fluorosilanes à l'une ou l'autre des stéréochimies suivant la nature de l'organométallique et celle du solvant. Les organomagnésiens et les dialkylmagnésiens α,β -insaturés réagissent sur les fluoro-

silanes avec inversion de configuration quel que soit le solvant ; les organomagnésiens et les dialkylmagnésiens saturés et acétyléniques réagissent avec inversion de configuration dans l'éther éthylique. La stéréochimie est orientée vers la rétention de configuration quand le THF et le DME sont utilisés comme solvant.

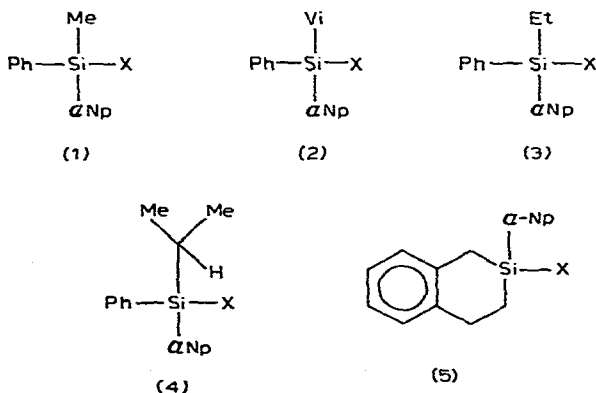
Les résultats obtenus suggèrent que l'assistance électrophile par le métal n'est pas le facteur essentiel qui oriente la stéréochimie vers la rétention de configuration. Le mécanisme S_N1-S_i ne permet pas d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux. Il semble que la stéréochimie observée réside dans des facteurs de polarité et de polarisabilité du groupement substitué ainsi que dans la "dureté" et la "molesse" relative du groupement entrant.

INTRODUCTION

L'étude générale de la stéréochimie et du mécanisme de l'action des réactifs de Grignard sur des organosilanes fonctionnels asymétriques n'a pas fait l'objet jusqu'à présent d'une étude approfondie. Seules quelques réactions particulières ont été décrites par L. H. Sommer et coll.^{1,2}

Il faut souligner que les organomagnésiens réagissent difficilement sur un substrat déjà encombré par trois groupements alkyle ou aryle^{3,4}. Toutefois leur réaction sur des alcoxy- et des halogénosilanes peu encombrés constitue une méthode très utilisée pour la formation des liaisons carbone-silicium.

Une étude générale a déjà permis de montrer sur le système cyclique (5) que la réactivité et la stéréochimie de l'action d'organométalliques variés dépendaient de l'environnement de l'atome de silicium. D'une manière générale, les résultats obtenus sur ce modèle ont montré d'une part, une réactivité plus importante que le système (1), et d'autre part une stéréochimie orientée vers la rétention de configuration sous l'action d'organolithiens et organosodiques⁵ et vers l'inversion de configuration sous l'action d'organomagnésiens⁶.



X, groupement fonctionnel ; Ph, Phenyle ; αNp , α naphthyle ; Vi, vinyle

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de poursuivre cette étude sur des systèmes présentant soit un encombrement variable autour du centre actif ((1) et (3)), soit un environnement électronique différent (2). Dans ce présent mémoire, nous

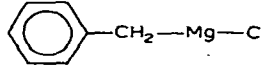
traiterons le cas de l'action d'organomagnésiens variés sur les systèmes (1), (2), (3) et de l'influence de la basicité du solvant sur le déroulement stéréochimique des réactions.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Action des réactifs de Grignard sur les systèmes (1) et (3)

Les résultats expérimentaux concernant l'action des organomagnésiens saturés ou α,β -insaturés en solution dans l'éther éthylique avec les alcoxsilanes et les halo-génosilanes des séries (1) et (3) sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Organosilane ^a	Organomagnésien (solvant Et ₂ O)						
	Et-Mg-Br ou Me-Mg-I		n-Bu-Mg-Br		CH ₂ =CH-CH ₂ -Mg-Br		
	^b [α] _D (°)	SS ^c	[α] _D (°)	SS	[α] _D (°)	SS ^c	
Me RR'Si-Cl(-)	0	50* Rac.	Pas de réaction		-13.7	(100) IN	+5.9 (93) ^d IN
Me RR'Si-F(+)	0	50* Rac.	Pas de réaction		-11.5	(92) IN	+6 (94) ^d IN
Et RR'Si-Cl(-)	+8.2	93* IN	Pas de réaction		[α] ₃₆₅ = +19.1	(95) IN	+30.7 95* IN
Et RR'Si-F(+)	+8.7	96* IN	Pas de réaction		[α] ₃₆₅ = +18	(93) IN	+28 91* IN
Et RR'Si-OCH ₃ (+)	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction		Pas de réaction	Pas de réaction	

^a RR': phényle, α -naphtyle. ^b [α]_D rotation spécifique à 589 nm dans CCl₄. ^c SS, % stéréospécificité; SS*, stéréospécificité réelle des réactions; (SS), stéréospécificité calculée suivant la méthode préconisée par Sommer et coll.^{1,2}; RN, rétention de configuration; IN, inversion de configuration. ^d Résultats obtenus par Sommer et coll.²; les mesures des rotations spécifiques sont effectuées dans le pentane.

Ces résultats confirment bien qu'avec les organosilanes relativement encombrés, les organomagnésiens réagissent difficilement.

Le bromure d'éthylmagnésium provoque néanmoins la coupe des liaisons Si-Cl et Si-F mais les réactions de substitution sont lentes et les produits obtenus racémiques. L'iodure de méthylmagnésium plus réactif réagit sur l'éthylchlorosilane et l'éthylfluorosilane avec inversion de configuration.

Avec le bromure de n-butylmagnésium (10 équivalents d'organomagnésien par rapport au silane) et après 100 h de réaction, nous n'avons pas obtenu de produit substitué quelle que soit le groupement fonctionnel et quelque soit le système. De plus l'éthylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas quelque soit l'organomagnésien utilisé.

Ainsi les réactions des magnésiens saturés sur des organosilanes fonctionnels relativement encombrés sont très lentes voire impossibles.

TABLEAU 2

Organosilane ^a	Organomagnésien (solvant Et ₂ O)									
	Me-Mg-I	Et-Mg-Br	n-Pr-Mg-Br	n-Bu-Mg-Br	Ph-CH ₂ -Mg-	CH ₂ =CH-CH ₂ - Mg-Br	Ph-C≡C-Mg- Br	Me-  -Mg-Br		
	^b [α] _D (°) SS ^c	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS	[α] _D (°) SS
Vi RR'Si-Cl(-)	+0.75	87* IN	-17	100* IN	-9.6 (100) IN	-10.2 (100) IN	-11.3 100* IN	-15.7 (100) IN	-4 (93) IN	Pas de réaction
Vi RR'Si-F(+)	+0.8	≥90* IN	-5	≥65* IN	-3 ≥(65) IN	-3.4 ≥(67) IN	-4 ≥67* IN	-7 ≥(73) IN	Pas de réaction	Pas de réaction
Vi RR'Si-OCH ₃ (+)	-0.7	85* RN	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction

^{a,b,c} Voir le Tableau I.

Toutefois, il faut signaler que les organomagnésiens α,β -insaturés réagissent rapidement sur les systèmes porteurs d'un atome d'halogène. La substitution qui s'effectue avec inversion de configuration conduit à un rendement quantitatif et à une bonne stéréospécificité.

Action des réactifs de Grignard sur le système (2)

Le système vinylique (2) présente un environnement électronique différent des systèmes précédents. Nous avons montré⁷ ainsi que d'autres auteurs^{8,9} qu'une double liaison en α d'un atome de silicium était sensible aux réactifs nucléophiles. Il est connu qu'il existe un recouvrement du type $d\pi-p\pi$ entre les orbitales $3d$ vacantes de l'atome de silicium et les électrons p de la double liaison. Nous avons pensé que ce facteur pouvait avoir quelque influence sur la réactivité de tels composés et éventuellement sur la stéréochimie.

Nous avons mis en réaction un nombre varié d'organomagnésiens les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

Ce tableau montre que le système vinylique (2) est plus réactif vis-à-vis des organomagnésiens que les systèmes (1) et (3). La réactivité de ce modèle est comparable à celle du modèle cyclique (5). Ce tableau montre en outre que l'inversion de configuration est prédominante avec les halogénosilanes. A l'exception de l'iodure de méthylmagnésium, on n'observe pas de réaction sur le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane.

Action des réactifs de Grignard dans le THF et le DMF sur les systèmes (1), (2) et (3)

Dans le but d'améliorer la réactivité des organomagnésiens vis-à-vis des silanes, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'utiliser des solvants susceptibles de solvater plus efficacement l'organomagnésien et donc de rendre ce dernier plus nucléophile. Nous avons choisi le tétrahydrofurane (THF) et le 1,2-diméthoxyéthane (DME). Il était également intéressant de voir si l'augmentation du pouvoir nucléophile de l'organomagnésien était susceptible de modifier la stéréochimie des réactions.

(a) Systèmes (1) et (3) (solvant DME)

Nous avons mis en réaction des magnésiens saturés et α,β -insaturés dans le DME sur les halogéno- et méthoxysilanes des séries (1) et (3). Dans la série (1) nous avons utilisé le bromure d'éthylmagnésium, dans la série (3) l'iodure de méthylmagnésium.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 3 montrent clairement que nous avons notablement augmenté la réactivité des magnésiens saturés. En effet, nous constatons que le bromure de *n*-butylmagnésium réagit dans tous les cas et que le méthylphényl- α -naphtylméthoxysilane conduit avec les magnésiens saturés au produit substitué. Ces réactions ne se produisent pas quand l'éther éthylique est utilisé comme solvant (Tableau 1).

La stéréochimie de l'action des organomagnésiens α,β -insaturés demeure inchangée sur les halogénosilanes des séries (1) et (3).

Il faut également remarquer que l'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane réagit avec inversion de configuration sur l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther (Tableau 1). Cette réaction a lieu avec une bonne stéréospécificité. La même stéréochimie est observée dans le DME (Tableau 3) mais avec une stéréospécificité moindre. De

plus le Tableau 3 montre que les fluorosilanes réagissent avec le bromure de n-butylmagnésium avec rétention de configuration.

Il semblerait donc qu'un solvant plus basique que l'éther oriente la stéréochimie de l'action des organomagnésiens saturés au niveau des fluorosilanes vers la rétention

TABLEAU 3

Organosilane ^a	Organomagnésien (solvant DME)					
	Et-Mg-Br ou Me-Mg-I		n-Bu-Mg-Br		CH ₂ =CH-CH ₂ -Mg-Br	
	^b [α] _D (°)	SS ^c	[α] _D (°)	SS ^c	[α] _D (°)	SS
Me RR'Si-Cl(-)	-6.4	84* IN	0	50 R	-11.4	(91) IN
Me RR'Si-OCH ₃ (+)	+9	97* RN	-2	(81) RN	Pas de réaction	
Me RR'Si-F(+)	+5.2	78* RN	-1.1	(65) RN	-7.5	(78) IN
Et RR'Si-Cl(-)	+8.8	96* IN	+0.8	(55) IN	[α] ₃₆₅ = +19.2	(95) IN
Et RR'Si-F(+)	+3.7	70* IN	-6.7	(86) RN	[α] ₃₆₅ = +19	(94) IN

^{a,b,c} Voir le Tableau 1.

TABLEAU 4

Organosilane ^a	Organomagnésien									
	Et-Mg-Br		n-Bu-Mg-Br		CH ₂ =CH-CH ₂ -Mg-Br		Ph-C≡C-Mg-Br		Me-  -Mg-Br	
	^b [α] _D (°)	SS ^c	[α] _D (°)	SS ^c	[α] _D (°)	SS	[α] _D (°)	SS	[α] _D (°)	SS
Vi RR'Si-Cl(-) ^d	-13.3	89* IN	-7	(81) IN	-13	(91) IN	-1.9	(72) IN	Pas de réaction	
Vi RR'Si-F(+) ^d	-5.6	≥66* IN	+1.8	≥(59) RN	-4.3	≥(62) IN	+2.3	≥(76) RN	Pas de réaction	
Vi RR'Si-OCH ₃ (+) ^d	+15.7	96* RN	+8.5	(87) RN	Pas de réaction		Pas de réaction		Pas de réaction	
Vi RR'Si-Cl(-) ^e	-11.1	82* IN	-3	(64) IN	-15.5	(99) IN	-0.6	(57) IN	Pas de réaction	
Vi RR'Si-F(+) ^e	+3	≥59* RN	+4.3	≥(71) RN	-6.1	≥(70) IN	+1.7	≥(69) RN	Pas de réaction	
Vi RR'Si-OCH ₃ (+) ^e	+16	97* RN	+8	(89) RN	Pas de réaction		+3.2	(86) RN	Pas de réaction	

^{a,b,c} Voir le Tableau 1. ^d Solvant THF. ^e Solvant DME.

de configuration. Les modèles (1) et (3) ne permettent pas de conclure. Nous verrons qu'il sera possible de conclure avec le système (2).

(b) *Système (2) (solvant THF et DME)*

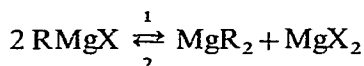
Les résultats précédents, nous ont incités à étudier plus en détail dans le THF et le DME les réactions de substitution effectuées sur le système vinylique. Le Tableau 4 groupe l'ensemble des résultats obtenus.

On peut remarquer :

(1) une augmentation de la réactivité des magnésiens saturés (les méthoxysilanes réagissent rapidement);

(2) un glissement de la stéréochimie vers la rétention de configuration au niveau du fluorosilane avec les organomagnésiens saturés et acétyléniques.

Ce glissement de stéréochimie vers la rétention de configuration se manifeste avec le THF et les magnésiens autres que les α,β -insaturés. Avec le DME ce glissement de stéréochimie est total. Il faut signaler en outre que les magnésiens préparés dans le DME laissent précipiter des quantités abondantes de sels. L'équilibre de Schlenk est alors vraisemblablement déplacé dans le sens 1,



et l'espèce réactionnelle pourrait alors être R_2Mg solvatée.

Action des dialkylmagnésiens sur le fluorosilane (2) dans Et_2O , THF et DME

Afin de préciser davantage l'influence des sels dissous et celle du solvant sur le déroulement stéréochimique des réactions, nous avons effectué sur le vinylfluorosilane l'action de dialkylmagnésiens dans trois solvants: Et_2O , THF et DME. Dans ces expériences, nous n'avons pas de bromure de magnésium dissous puisqu'il a été préalablement précipité par le dioxanne. Nous avons utilisé des solutions préalablement refroidies et parfaitement limpides.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 5.

Le Tableau 5 fait apparaître que les organomagnésiens α,β -insaturés réagissent toujours avec inversion de configuration. Par contre la rétention de configuration intervient avec les autres magnésiens dans le THF et le DME. Il faut souligner que l'absence de sels dissous a certainement une influence sur la stéréochimie des réactions. L'influence de ce facteur sera discutée dans la dernière partie du mémoire.

Stéréochimie et stéréospécificité des réactions

Dans deux mémoires^{10,11} précédemment publiés, nous avons déterminé la stéréochimie de l'action d'organolithiens au niveau des divers organosilanes étudiés. La stéréochimie de l'action d'organomagnésiens homologues des organolithiens au niveau de ces mêmes silanes se trouve donc déterminée.

En ce qui concerne la stéréospécificité des réactions, il faut distinguer la stéréospécificité réelle qui est notée d'une astérisque dans les tableaux et la stéréospécificité calculée suivant la méthode proposée par Sommer et coll.^{1,2} qui est notée entre parenthèses.

Nous avons pu déterminer lors d'un précédent mémoire¹⁰ la rotation optique maximum d'un certain nombre de composés tétrasubstitués appartenant aux séries

TABLEAU 5

Organosilane ^a	Organomagnésien					
	Et_2Mg		$(n-Bu)_2Mg$			
	Et_2O		THF	DME	THF	DME
	$^b[\alpha]_D(^{\circ})$	SS^c	$[\alpha]_D(^{\circ})$	SS^c	$[\alpha]_D(^{\circ})$	SS
Vi $RR'Si-F(+)$	-3.2	$\geq 59^*$ IN	+2.2	$\geq 67^*$ RN	-3.9	$\geq (69)$ IN
						$\geq (74)$ RN
	$(CH_2=CH-CH_2)_2Mg$					
	$[\alpha]_D(^{\circ})$	SS	$[\alpha]_D(^{\circ})$	SS	$[\alpha]_D(^{\circ})$	SS
Vi $RR'Si-F(+)$	Pas de réaction		+2.7	$\geq (81)$ RN	-7.8	$\geq (75)$ IN
					-6.9	$\geq (71)$ IN
					-6.8	$\geq (71)$ IN

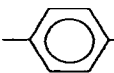
^{a,b,c} Voir le Tableau 1.

(1), (2) et (3). Ceci nous a permis de calculer la stéréospécificité réelle des réactions. Nous avons en outre montré¹¹ dans les cas où il n'est pas possible de connaître le pouvoir rotatoire maximum d'un énantiomère que la méthode de calcul proposée par Sommer était satisfaisante. Elle permet de chiffrer raisonnablement la stéréospécificité des réactions, à condition que l'on ait effectué la réaction sur les différentes fonctions de l'organosilane.

Configurations absolues d'organosilanes tétrasubstitués

Nous avons préparé au cours du présent mémoire, un certain nombre de modèles tétrasubstitués. A ces composés viennent s'ajouter ceux obtenus par action d'organolithiens et organosodiques au niveau des silanes de séries (2), (3) et (4)¹¹. Nous connaissons la stéréochimie des réactions et nous avons publié¹² les configurations absolues des organosilanes fonctionnels dont sont issus les modèles tétrasubstitués. Nous avons donc pu atteindre la configuration absolue des modèles non fonctionnels appartenant aux séries (2), (3) et (4). L'ensemble des résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

Série (2)	Série (3)	Série (4)
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \alpha\text{Np}-\text{Si}-\text{Vi} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \alpha\text{Np}-\text{Si}-\text{Et} \\ \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \alpha\text{Np}-\text{Si} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{X} \end{array}$
$\text{X} = \text{Me}(-)R$ $\text{Et}(+)R$ $n\text{-Pr}(+)R$ $n\text{-Bu}(+)R$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}(+)R$ $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2(+)R$ $\text{CH}_2\text{-Ph}(+)$ $\text{C}\equiv\text{C-Ph}(+)S$	$\text{X} = \text{Me}(-)R$ $n\text{-Pr}(-)S$ $n\text{-Bu}(-)S$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}(-)S$ $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2(-)S$ $\text{CH}_2\text{-Ph}(-)S$ $\text{CH=CH}_2(-)S$  $\text{Me}(+)R$ $\text{C}\equiv\text{C-Ph}(-)S$	$\text{X} = \text{Me}(-)R$ $\text{Et}(-)R$ $n\text{-Pr}(-)R$ $n\text{-Bu}(-)R$ $\text{CH}_2\text{-Ph}(-)R$

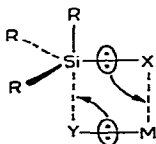
Mécanisme

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi; les chlorosilanes conduisent toujours à de l'inversion de configuration, les méthoxysilanes à de la rétention de configuration, les fluorosilanes à l'une ou l'autre stéréochimie suivant la nature de l'organomagnésien utilisé et celle du milieu réactionnel. On observe toujours de l'inversion de configuration avec des magnésiens ou des dialkylmagnésiens α,β -insaturés. Par contre, dans tous les autres cas la stéréochimie évolue de l'inversion de configuration vers la rétention de configuration. Elle dépend de la nature du solvant utilisé. On observe que l'augmentation de la basicité du solvant (Et_2O , THF ou DME) favorise la rétention de configuration.

Ce résultat rejoint ce qui a été observé lors de nos précédents travaux^{5,11} qui traitent de l'action d'organolithiens et d'organosodiques au niveau d'organosilanes

fonctionnels: l'augmentation de la basicité du solvant accélère les réactions et favorise la rétention de configuration.

L'augmentation de la réactivité est particulièrement bien illustrée dans le cas de l'action du bromure de n-butylmagnésium sur les différentes fonctions des modèles (1) et (3). Dans l'éther, ce réactif ne réagit pas (Tableau 1), par contre avec le DME comme solvant les réactions s'effectuent avec des rendements quantitatifs (Tableau 3). La stéréochimie est la rétention de configuration.



L'ensemble des résultats expérimentaux nous amène à remettre en cause le mécanisme S_N1-Si proposé par Sommer et coll.¹³. Le mécanisme à 4 centres implique l'assistance électrophile de l'atome de métal comme force motrice du processus conduisant à la rétention de configuration.

Le cas des organomagnésiens est particulièrement net: ce sont des composés possédant une liaison carbone-métal (R-Mg) covalente. Ils devraient donc se prêter particulièrement bien au processus S_N1-Si . L'atome de magnésium devrait assister la coupure de la liaison Si-X. Or la stéréochimie observée avec ces organométalliques est surtout de l'inversion de configuration.

Ceci est d'ailleurs bien illustré dans le cas du composé cyclique (5). Les organosodiques dont la structure est ionique réagissent sur ce composé, alors que les magnésiens correspondants donnent de l'inversion de configuration⁶.

En outre dans le cas de tous les organométalliques, l'utilisation de solvants de basicité croissante oriente la stéréochimie vers la rétention de configuration alors que la possibilité d'assistance électrophile diminue.

Nous retrouvons dans ce travail, une confirmation de la suggestion faite lors d'un précédent mémoire¹¹; la force motrice de la stéréochimie réside non pas dans l'assistance électrophile mais dans les facteurs de polarité et de polarisabilité du groupement substitué, ainsi que dans la "dureté" et la "molesse" relative du groupement entrant.

La rétention de configuration est observée avec des réactifs entrants dont la charge est concentrée et de caractère ionique et des fonctions substituées peu polarisables (Si-H, Si-OCH₃).

Par contre l'inversion est observée avec des réactifs entrants dont la charge est plus délocalisée (systèmes allyliques et benzyliques) et avec des fonctions substituées polarisables (Si-Cl).

Les effets de solvants confirment ces suggestions; la solvation croissante du métal (Et₂O, THF ou DME) a pour effet de rendre la liaison carbone-métal plus ionique. Elle augmente donc la "dureté" du réactif et provoque une évolution de la stéréochimie vers la rétention de configuration.

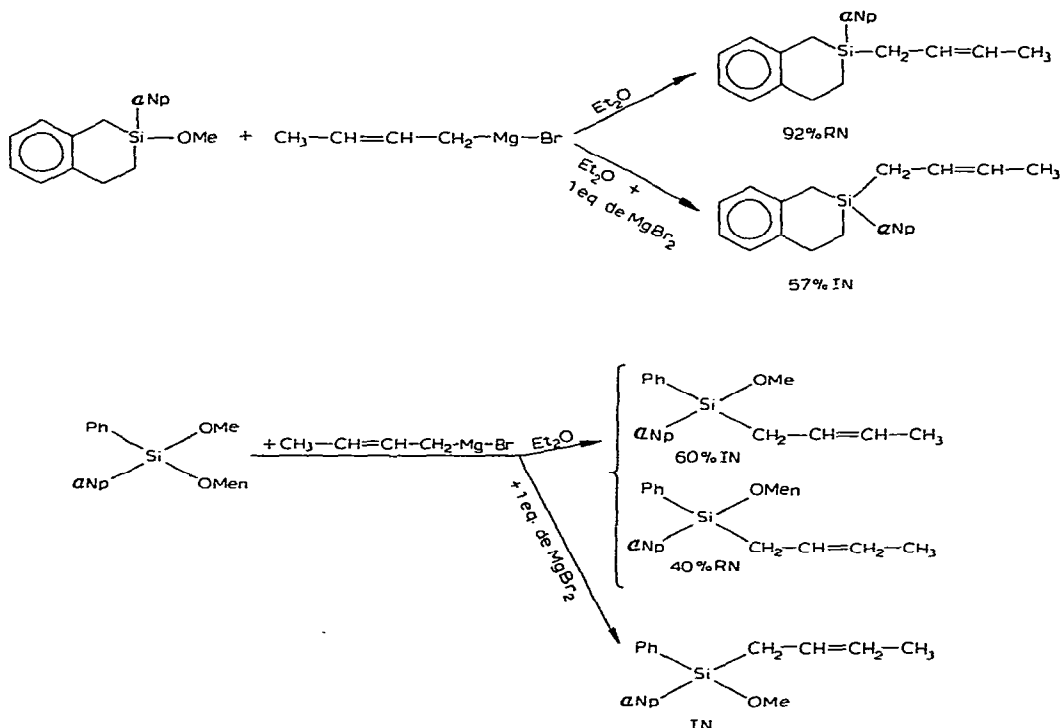
Ceci est particulièrement bien illustré dans les résultats obtenus avec les fluorosilanes. L'examen des Tableaux 2 et 4 montre une évolution très nette de la stéréochimie vers la rétention de configuration quand la basicité du solvant augmente.

L'examen du bromure d'éthylmagnésium sur le vinylfluorosilane (Tableaux

4 et 5) est particulièrement significatif. En présence de MgBr_2 la rétention de configuration n'est observée qu'avec le DME (Tableau 4) par contre avec le diéthylmagnésium (Tableau 5) la rétention de configuration s'observe déjà dans le THF.

Ceci illustre bien l'effet global du milieu. L'absence de MgBr_2 permet d'observer la rétention avec un solvant moins basique que le DME. Ce résultat rejoint les observations que nous avons faites précédemment sur l'effet de MgBr_2 . La présence d'un excès de MgBr_2 permet de favoriser l'inversion de configuration.

Ceci a été observé sur le modèle cyclique¹⁴ (5) et sur un organosilane bifonctionnel: le phényl- α -naphtylméthoxyméthoxysilane¹⁵. Les réactions sont les suivantes:



En définitive le mécanisme des réactions de substitution nucléophile ne peut être décrit simplement, car il faut tenir compte non seulement des facteurs dont nous venons de parler, mais également de la structure de l'organosilane. En effet, nous avons vu⁵ que la structure cyclique était susceptible de faire évoluer la stéréochimie des réactions vers la rétention de configuration.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique générale

Les réactifs de Grignard ont été préparés de manière habituelle. Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote sec le plus généralement à température ambiante. On ajoute dans tous les cas un excès d'organométallique à une quantité

connue de composé organosilicié. Lorsque la réaction est avancée ou terminée, le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide et la phase aqueuse extraite à l'éther. Après séchage de la phase organique et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine neutre ou basique (éluant benzène pentane).

Les produits obtenus sont identifiés par comparaison du chromatogramme sur couche mince et du spectre de RMN ou IR avec, ceux des produits authentiques dont la préparation a été signalée lors d'un précédent mémoire¹¹.

Les rotations optiques sont mesurées sur des produits issus de la chromatographie et en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le dosage des organométalliques a été effectué selon la méthode de Jolibois. Les organomagnésiens symétriques sont obtenus en ajoutant 2.2 équivalents de dioxanne dilué dans l'éther au réactif de Grignard. On procède à un chauffage à reflux du solvant pendant une journée, on laisse décanter le dioxannate. On utilise la phase surnageante limpide.

(A) Action des réactifs de Grignard sur les systèmes (1) et (3) (solvant Et₂O)

(1) Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le système (3)

10 ml d'une solution 0.7 M d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther sont ajoutés à 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +24^\circ$ dans le CCl₄) en solution dans 15 ml d'éther anhydre. Après 3 h d'agitation à température ambiante, on isole suivant la technique exposée précédemment 249 mg d'éthylphényl- α -naphthylméthylsilane ($[\alpha]_D = -8.2^\circ$ dans le CCl₄).

Même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphthylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$ dans le pentane. Temps de contact 3 h, on isole 265 mg d'éthylphényl- α -naphthylméthylsilane ($[\alpha]_D = -8.7^\circ$ dans le CCl₄).

Même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphthylméthoxysilane racémique. Après 24 h d'agitation à température du reflux de l'éther nous n'obtenons pas de produit de substitution.

(2) Action du bromure d'éthylmagnésium sur le système (1)

20 ml d'une solution 0.8 M de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther sont ajoutés à 300 mg de méthylphényl- α -naphtylchlorosilane en solution dans 10 ml d'éther anhydre ($[\alpha]_D = +6.3^\circ$ dans le pentane). La réaction est lente. Après agitation pendant 30 h environ à température ambiante, on isole 250 mg de méthylphényl- α -naphthyléthylsilane racémique.

Même réaction avec 300 mg de méthylphényl- α -naphtyl fluorosilane ($[\alpha]_D = -40.9^\circ$ dans le pentane). Temps de contact 24 h environ. On isole 253 mg de méthylphényl- α -naphthyléthylsilane racémique.

(3) Action du bromure de n-butylmagnésium sur les systèmes (1) et (3)

Les systèmes figurant au Tableau 1 mis en réaction avec du bromure de n-butylmagnésium en solution dans l'éther à raison de 10 équivalents de magnésien par rapport au silane ne conduisent à aucun produit de substitution après un temps de contact de 100 h.

(4) Action du bromure d'allylmagnésium sur les systèmes (1) et (3)

Le bromure d'allylmagnésium est obtenu dans l'éther à 0° en présence d'un excès de magnésium.

20 ml d'une solution 0.7 M de bromure d'allylmagnésium sont ajoutés à 300 mg de méthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -6.3^\circ$ dans le pentane) dans 10 ml d'éther anhydre. La réaction est rapide: une hydrolyse après 15 min permet d'isoler 260 mg de méthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = -13.7^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 200 mg de méthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -40.9^\circ$ dans le pentane). La réaction est rapide. On isole le produit après 15 min de réaction: 155 mg de méthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +11.5^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg d'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -24^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est rapide. On isole 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = 0^\circ$, $[\alpha]_{365} = +19.1^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$ dans le pentane). La réaction est rapide et quantitative. On isole 275 mg d'éthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = 0^\circ$, $[\alpha]_{365} = -18^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne donne pas de produit substitué après 30 h de réaction.

(5) *Action du chlorure de benzylmagnésium sur le système (3)*

20 ml d'une solution 0.5 M de chlorure de benzylmagnésium et 500 mg d'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -24^\circ$ dans le CCl_4) dans 10 ml d'éther anhydre conduisent après 1 h d'agitation à température ambiante à 305 mg d'éthylphényl- α -naphtylbenzylsilane ($[\alpha]_D = +30.7^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$ dans le pentane). On isole 253 mg d'éthylphényl- α -naphtylbenzylsilane ($[\alpha]_D = -28^\circ$ dans le CCl_4).

La même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne donne pas de produit de substitution après 30 h de réaction.

(B) *Action des réactifs de Grignard sur les systèmes (1) et (3) (solvant DME)*

(1) *Réactions avec le bromure d'éthylmagnésium sur les systèmes (1)*

Le magnésien du bromure d'éthyle dans le DME est préparé dans ce solvant à 0° . On peut également préparer le magnésien dans l'éther et ensuite changer de solvant. Les deux méthodes conduisent à des précipitations abondantes de sels. Les solutions limpides dosées après décantation des sels sont ajoutées par portions convenables à des quantités connues d'organosilanes de la série (1).

25 ml d'une solution de 0.3 M de bromure d'éthylmagnésium dans le DME sont ajoutés à 300 mg de méthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -6.3^\circ$ dans le pentane). La réaction est rapide et quantitative. Après traitement habituel, on isole 255 mg de méthylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = -6.4^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 250 mg de méthylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +16^\circ$ dans le pentane) conduit après 1 h de réaction à 198 mg de méthylphényl- α -naphtylsilane ($[\alpha]_D = +9.0^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 200 mg de méthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -40.9^\circ$ dans le pentane). La réaction est rapide, après 30 min d'agitation à température ambiante, on isole 165 mg de méthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -5.2^\circ$ dans le CCl_4).

(2) *Réaction avec l'iodure de méthylmagnésium sur le système (3)*

20 ml d'une solution 0.75 M d'iodure de méthylmagnésium dans le DME sont ajoutés à 450 mg d'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +24^\circ$ dans le CCl_4). Après 2 h de réaction et traitement habituel, on isole 330 mg d'éthylméthylphényl- α -naphtylsilane ($[\alpha]_D = -8.8^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg d'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$ dans le pentane) conduit après 2 h de réaction à 167 mg d'éthylméthyl- α -naphtylsilane ($[\alpha]_D = -3.7^\circ$ dans le CCl_4).

(3) *Réactions avec le bromure de n-butylmagnésium sur le système (1)*

On prépare le magnésien directement dans le DME. Comme dans le cas précédent, les solutions limpides de magnésiens sont ajoutées par fractions convenables à des quantités connues d'organosilanes.

10 ml d'une solution 0.7 M de bromure de n-butylmagnésium sont ajoutés à 300 mg de méthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -6.3^\circ$ dans le pentane). Temps de contact 2 à 3 h. On isole après traitement habituel du mélange réactionnel 270 mg de méthylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane racémique ($[\alpha]_D = 0^\circ$).

L'activité optique du méthylchlorosilane a été contrôlée avant l'emploi. La vitesse de racémisation dans le DME est plus grande que la vitesse de substitution.

30 ml d'une solution 0.7 M de bromure de n-butylmagnésium sont ajoutés à 600 mg de méthylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +16^\circ$ dans le pentane) dissous dans 10 ml de DME. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 jours à une température voisine de 50° . On isole après traitement habituel 60 mg de méthylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = -2^\circ$ dans le CCl_4).

20 ml d'une solution 0.7 M de bromure de n-butylmagnésium sont ajoutés à 300 mg de méthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -40.9^\circ$ dans le pentane). Après 3 h de réaction, on isole 250 mg de méthylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +1.1^\circ$ dans le CCl_4).

(4) *Réactions avec le bromure de n-butylmagnésium sur le système (3)*

20 ml d'une solution 0.85 M de bromure de n-butylmagnésium dans le DME sont ajoutés à 200 mg d'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +24^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 4 h, on isole après traitement habituel 153 mg d'éthylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = -0.8^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 250 mg d'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$ dans le pentane). Temps de contact 4 h. On isole 165 mg d'éthylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +6.7^\circ$ dans le CCl_4).

(5) *Réactions avec le bromure d'allylmagnésium sur le système (1)*

On prépare une solution de bromure d'allylmagnésium dans l'éther, dosage 0.8 M. On chasse l'éther sous azote de manière à réduire le volume réactionnel des 3/4 environ. On refroidit à 0° et on ajoute ensuite du DME. On observe une précipitation abondante de sels. Le mélange réactionnel est chauffé à nouveau de telle manière qu'il ne reste plus d'éther. On refroidit et on ajoute du DME. Après décantation, la fraction limpide est dosée et ajoutée par portions convenables à des quantités connues de silane.

50 ml d'une solution 0.2 M de bromure d'allylmagnésium sont ajoutés à 300

mg de méthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +6.3^\circ$ dans le pentane). Temps de contact 5 à 6 h. On isole après traitement habituel 238 mg de méthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +11.4^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de méthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -40.9^\circ$ dans le pentane). Après 2 jours de réaction à température ambiante, la majorité du fluorure n'a pas réagi. On isole après deux chromatographies sur alumine basique 30 mg de méthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +7.5^\circ$ dans le CCl_4).

La même réaction effectuée avec 300 mg de méthylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne conduit pas au produit substitué après 2 jours de contact.

(6) *Reaction avec le bromure d'allylmagnésium sur le système (3)*

20 ml d'une solution 0.4 M de bromure d'allylmagnésium dans le DME sont ajoutés à 200 mg d'éthylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +24^\circ$ dans le CCl_4) réaction rapide 1 h environ. Après traitement habituel, on isole 114 mg d'éthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_{365} = -19.2^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 250 mg d'éthylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -25^\circ$ dans le pentane). Temps de contact 2 h. On isole 212 mg d'éthylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_{365} = -19^\circ$ dans le CCl_4).

(C) *Action des réactifs de Grignard sur les systèmes (2) (solvant Et_2O)*

(1) *Réaction avec l'iodure de méthylmagnésium*

20 ml d'une solution 0.9 M d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4) en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Après 2 h d'agitation à température ambiante, on isole par le procédé habituel 440 mg de vinylphényl- α -naphtylméthylsilane ($[\alpha]_D = +0.75^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 2 à 3 h. On isole 420 mg de vinylphényl- α -naphtylméthylsilane ($[\alpha]_D = -0.8^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = -13.6^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est lente, on isole après 2 jours de réaction à reflux de l'éther 350 mg de vinylphényl- α -naphtylméthylsilane ($[\alpha]_D = +0.7^\circ$ dans le CCl_4). Le mélange réactionnel contenait encore du vinylméthoxysilane.

(2) *Réaction avec le bromure d'éthylmagnésium*

20 ml d'une solution 0.8 M de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4) en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Après 2 h d'agitation à température ambiante, on isole par le procédé habituel 420 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($F = 64-65^\circ$; $[\alpha]_D = -17^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 2 à 3 h. On isole 395 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +5^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = -13.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 48 h à température de reflux de l'éther. Une chromatographie sur plaque montre l'existence de traces de produit de substitution. Le méthoxysilane ne réagit pratiquement pas.

(3) *Réactions avec le bromure de n-propylmagnésium*

20 ml d'une solution 0.85 M de bromure de n-propylmagnésium sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4) en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Temps de contact 3 à 4 h à température ambiante. On isole 300 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-propylsilane ($[\alpha]_D = -9.6^\circ$ dans le CCl_4). RMN: $-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $5.3 < \delta < 7$ ppm; $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $0.7 < \delta < 1.5$ ppm. (Trouvé: C, 83.32; H, 7.49; Si, 9.41. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Si}$ calc.: C, 83.44; H, 7.28; Si, 9.27 %.)

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 24 h à reflux de l'éther. La majorité du fluorure n'a pas réagi. On isole néanmoins 115 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-propylsilane ($[\alpha]_D = +3^\circ$ dans le CCl_4). Nous constatons une mauvaise stéréospécificité et un mauvais rendement.

La même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane et un temps de contact de 48 h à reflux de l'éther ne conduit pas au produit de substitution attendu. On récupère la quasi totalité du vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane.

(4) *Réactions avec le bromure de n-butylmagnésium*

20 ml d'une solution de bromure de n-butylmagnésium dans l'éther sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4) en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Temps de contact 5 à 6 h à température ambiante. On isole 365 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = -10.2^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 48 h à reflux de l'éther. La majorité du fluorure n'a pas réagi. On isole néanmoins 200 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +3.4^\circ$ dans le CCl_4).

Dans les mêmes conditions le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas.

(5) *Réactions avec le chlorure de benzylmagnésium*

20 ml d'une solution 0.6 M de chlorure de benzylmagnésium sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4) en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Temps de contact 12 h à température ambiante. On isole 390 mg de vinylphényl- α -naphtylbenzylsilane ($F = 54-55^\circ$; $[\alpha]_D = -11.3^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 48 h à reflux de l'éther. La majorité du vinylfluorure n'a pas réagi. On isole 165 mg de vinylphényl- α -naphtylbenzylsilane ($[\alpha]_D = +4^\circ$ dans le CCl_4). Réaction incomplète et mauvaise stéréospécificité.

Dans les mêmes conditions le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas.

(6) *Réactions avec le bromure d'allylmagnésium*

20 ml d'une solution 0.6 M de bromure d'allylmagnésium sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4) dans 10 ml d'éther anhydre. Après 4 h d'agitation à température ambiante, on isole 400 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = -15.7^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 1 h environ. Réaction rapide et rendement quantitatif. On isole 428 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +7^\circ$ dans le CCl_4).

Avec des conditions opératoires plus énergiques (48 h à reflux de l'éther, le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas).

(7) *Réaction avec le magnésien du phénylacétylène*

On prépare le magnésien du bromure d'éthyle dans l'éther que l'on échange avec un excès de phénylacétylène. On chauffe à reflux de l'éther pendant 2 h. Après décantation on prélève un volume connu de magnésien que l'on dose.

20 ml de magnésien du phénylacétylène 0.8 M sont ajoutés à 250 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4). On chauffe à reflux de l'éther pendant 4 h. Après traitement habituel on isole 171 mg d'éthylphényl- α -naphtyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = -4^\circ$ dans le CCl_4).

Les réactions effectuées dans les mêmes conditions avec le méthoxy et le fluorosilane de cette série ne donnent pas de produit de substitution.

(D) *Action des réactifs de Grignard sur les systèmes (2) (solvant DME)*

(1) *Réaction avec le bromure d'éthylmagnésium*

10 ml d'une solution de bromure d'éthylmagnésium 0.8 M dans le DME sont ajoutés à 300 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est très rapide. Hydrolyse après 15 min de réaction. On isole 288 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +11.1^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 30 min. On isole 265 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = -3^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = -13.6^\circ$ dans le CCl_4). Le mélange réactionnel est chauffé 12 h à reflux de l'éther. On isole 450 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +16^\circ$ dans le CCl_4).

(2) *Réaction avec le bromure de n-butylmagnésium*

10 ml d'une solution de bromure de n-butylmagnésium 0.85 M dans le DME sont ajoutés à 200 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est complète en 3 h. On isole 154 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +3^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 12 h à température ambiante. On isole 348 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = -4.3^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +13.6^\circ$ dans le CCl_4). On porte la température aux environs de 50° pendant 12 h. La réaction n'est pas complète, on isole néanmoins 228 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +8^\circ$ dans le CCl_4).

(3) *Réaction avec le bromure d'allylmagnésium*

50 ml d'une solution 0.2 M de bromure d'allylmagnésium dans le DME sont

ajoutées à 300 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4). Après 6 h d'agitation à température ambiante, on isole 220 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +15.5^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 12 h à température voisine de 50° . On isole après traitement habituel 145 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +6.1^\circ$ dans le CCl_4). Réaction incomplète.

Dans les mêmes conditions le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas.

(4) Réaction avec le magnésien du phényl acétylène

On prépare directement le magnésien du bromure d'éthylène dans le DME. On laisse décanter et on prélève une quantité connue de magnésien que l'on dose et auquel on ajoute 1.2 équivalents de phénylacétylène. On observe un léger échauffement pendant l'addition. On chauffe vers 50° pendant 30 min.

20 ml du magnésien 0.7 M sont ajoutés à 300 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 1 h environ. On isole après traitement habituel 281 mg de vinylphényl- α -naphtyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +0.6^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 400 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 6 h. On isole après traitement habituel 319 mg de vinylphényl- α -naphtyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +1.7^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +13.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 12 h. On isole après traitement habituel 219 mg de vinylphényl- α -naphtyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +3.2^\circ$ dans le CCl_4).

(D) (Solvant THF)

(1) Réaction avec le bromure d'éthylmagnésium

10 ml d'une solution 1.40 M de bromure d'éthylmagnésium sont ajoutés à 250 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4) dans 5 ml de THF. La réaction est rapide. Temps de contact 15 min environ. On isole 224 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +13.3^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 210 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 1 h à température ambiante. On isole 197 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +5.6^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 250 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +13.6^\circ$ dans le CCl_4). On porte le mélange réactionnel vers 50° pendant 5 h. On isole après traitement habituel 253 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +15.7^\circ$ dans le CCl_4).

(2) Réaction avec le bromure de n-butylmagnésium

20 ml d'une solution de bromure de n-butyl magnésium 1.2 M dans le THF sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = -5.7^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est rapide. Temps de contact 30 min. Après traitement habituel, on isole 405 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = -7^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D =$

+ 12.6° dans le CCl_4). Temps de contact 1 h environ. On isole 225 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +1.8^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 300 mg de vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ($[\alpha]_D = +13.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 6 h environ. On isole 272 mg de vinylphényl- α -naphtyl-n-butylsilane ($[\alpha]_D = +8.5^\circ$ dans le CCl_4).

(3) Réaction avec le bromure d'allylmagnésium

Le magnésien est d'abord préparé dans l'éther à 0°. L'éther est ensuite remplacé par le THF (dosage: 1.3 M).

10 ml d'une solution 1.3 M de bromure d'allylmagnésium dans le THF sont ajoutés à 230 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4) dans 10 ml de THF. Temps de contact 1 h environ. On isole après traitement habituel 198 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +13^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 220 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 12 h vers 50°. La réaction est incomplète. On isole néanmoins 97 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +4.3^\circ$ dans le CCl_4).

Dans les mêmes conditions, le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas.

(4) Réaction avec le magnésien du phénylacétylène

On prépare le magnésien du bromure d'éthyle dans le THF que l'on échange ensuite avec le phénylacétylène.

20 ml d'une solution de bromure de phényléthynylmagnésium 0.90 M sont ajoutés à 500 mg de vinylphényl- α -naphtylchlorosilane ($[\alpha]_D = +5.7^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 6 h. On isole après traitement habituel 440 mg de vinylphényl- α -naphtyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +1.9^\circ$ dans le CCl_4).

Même réaction avec 500 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 12 h environ. On isole après traitement habituel 386 mg de vinylphényl- α -naphtyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +2.3^\circ$ dans le CCl_4).

Dans les mêmes conditions et après 48 h de contact, le vinylphényl- α -naphtylméthoxysilane ne réagit pas.

(E) Action des dialkylmagnésiens sur le vinylfluorosilane (solvant Et_2O , THF ou DME)

(1) Réaction avec le diéthylmagnésium

On prépare le magnésien du bromure d'éthyle dans l'éther. Après dosage du magnésien, on ajoute dans le milieu 2.2 équivalents de dioxanne. Après décantation la phase limpide est dosée. Nous avons utilisé une solution 0.45 M.

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 210 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4) dans 10 ml d'éther. La réaction est lente. Après 12 h de réaction à reflux de l'éther, on isole 30 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = +3.2^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est incomplète.

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de THF. L'éther est distillé et on ajoute à la solution restante 250 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Après 12 h de chauffage vers 50°, on isole 87 mg de

vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = -2.2^\circ$ dans le CCl_4). La réaction est incomplète et peu stéréospécifique.

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de DME. L'éther est distillé et on ajoute à la solution restante 250 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 2 h. On isole 244 mg de vinylphényl- α -naphtyléthylsilane ($[\alpha]_D = -6^\circ$ dans le CCl_4).

(2) Réaction avec le di-*n*-butyl magnésium

On prépare le magnésien du bromure de *n*-butyl dans l'éther. Après dosage du magnésien, on ajoute dans le milieu 2.2 équivalents de dioxanne. Après décantation la couche surnageante limpide est dosée. Nous avons utilisé une solution 0.75 *M*.

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 250 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4) dissous dans 10 ml d'éther. Après 24 h de réaction à reflux de l'éther on isole 168 mg de vinylphényl- α -naphtyl-*n*-butylsilane ($[\alpha]_D = -3.9^\circ$ dans le CCl_4).

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de THF. L'éther est distillé et on ajoute la solution restante à 300 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4). Après 12 h de chauffage vers 50° environ, on isole 219 mg de vinylphényl- α -naphtyl-*n*-butylsilane ($[\alpha]_D = +5.1^\circ$ dans le CCl_4).

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de DME. L'éther est distillé et on ajoute la solution restante à 300 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Après 4 h de réaction vers 50° environ, on isole 121 mg de vinylphényl- α -naphtyl-*n*-butylsilane ($[\alpha]_D = +5^\circ$ dans le CCl_4).

(3) Réaction avec le diallylmagnésium

Le diallylmagnésium est préparé comme il est indiqué pour le diéthylmagnésium. Nous avons utilisé une solution 0.5 *M*.

20 ml de la solution précédente, sont ajoutés à 252 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Réaction très rapide, temps de contact 15 min. On isole 240 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +7.8^\circ$ dans le CCl_4).

20 ml de la solution précédente, sont ajoutés à 20 ml de THF. L'éther est distillé et on ajoute à la solution restante 238 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 15 min. On isole 178 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +6.9^\circ$ dans le CCl_4).

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de DME. L'éther est distillé et on ajoute à la solution restante 230 mg de vinylphényl- α -naphtylfluorosilane ($[\alpha]_D = -12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 15 min. On isole 182 mg de vinylphényl- α -naphtylallylsilane ($[\alpha]_D = +6.8^\circ$ dans le CCl_4).

(4) Réaction avec le di(phényléthynyl)magnésium

On prépare le magnésien du bromure d'éthyle dans l'éther. Ce dernier est dosé, et on ajoute ensuite au milieu 2.2 équivalents de dioxanne. Après décantation de la solution le diéthyl magnésium est dosé ($M = 0.60$).

On effectue un prélèvement de 100 ml de diéthylmagnésium auquel on ajoute 2 équivalents de phénylacétylène. On maintient l'agitation 3 h après addition du phénylacétylène.

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 250 mg de vinylphényl- α -naphthylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4). Après 48 h à reflux de l'éther, nous n'obtenons pas de produit de substitution.

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de THF l'éther est distillé et on ajoute à la solution restante 500 mg de vinylphényl- α -naphthylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 12 h à température ambiante. On isole après traitement habituel 317 mg de vinylphényl- α -naphthyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +2.7^\circ$ dans le CCl_4).

20 ml de la solution précédente sont ajoutés à 20 ml de DME, l'éther est distillé et on ajoute à la solution restante 500 mg de vinylphényl- α -naphthylfluorosilane ($[\alpha]_D = +12.6^\circ$ dans le CCl_4). Temps de contact 6 h, à la température ambiante. On isole après traitement habituel, 402 mg de vinylphényl- α -naphthyl-(2-phényléthynyl)silane ($[\alpha]_D = +2.5^\circ$ dans le CCl_4).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. Sommer, W. D. Korte et P. G. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 862.
- 2 L. H. Sommer, W. D. Korte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5802.
- 3 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, Londres, 1960.
- 4 N. W. Cusa et F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, (1933) 1040.
- 5 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 221.
- 6 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 7 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 291.
- 8 L. F. Cason et H. G. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4582.
- 9 L. H. Cason et H. G. Brooks, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1954) 1278.
- 10 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,
- 11 R. Corriu et G. Royo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,
- 12 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 13 L. H. Sommer, *Stereochemistry Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 177.
- 14 R. Corriu, J. Massé et G. Royo, *Chem. Commun.*, (1971) 252.
- 15 R. Corriu et G. Lanncau, résultats non publiés.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)