

Preliminary communication

Organométalliques allyliques siliciés: obtention et comportement

R. CORRIU et J. MASSE

Laboratoire des Organométalliques associé au C.N.R.S. no. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34 – Montpellier (France)

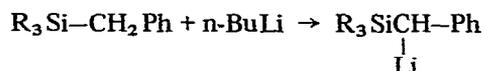
(Reçu le 7 juin 1973)

SUMMARY

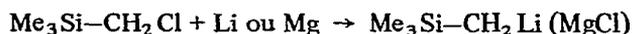
Silicon containing organometallics are obtained from allylsilanes by two procedures. They are useful for the synthesis of carbon functional silanes.

Introduction

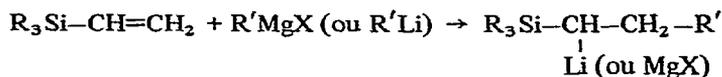
Des organométalliques α -siliciés ont été décrits par plusieurs auteurs^{1–9}, par exemple:



ou



ou encore

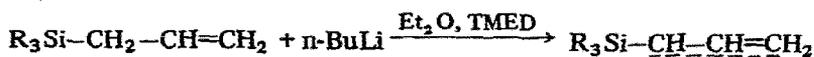


Les carbanions ainsi obtenus permettent la synthèse de silanes fonctionnels sur la chaîne latérale et d'oléfines provenant d'une β -élimination^{4–5}.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse d'organométalliques allyliques siliciés dans le double but, de les utiliser en synthèse¹⁰, et d'étudier l'influence de l'atome de silicium sur leur comportement chimique.

Première méthode d'obtention d'organométalliques allyliques siliciés

Par traitement d'un trialkyl- ou triaryllallylsilane par le *n*-butyllithium en présence de *N,N,N',N'*-tetraméthylethylènediamine, (TMED) au sein d'éther anhydre, pendant plusieurs heures on obtient l'organolithien allylique correspondant, avec de bons rendements:



- (I) R = Me
(II) R = Ph

Deuxième partie

Elle met en jeu le bromure allylique résultant de l'action de la *N*-bromo-succinimide (NBS) sur le triphényllallylsilane. Cette réaction se fait avec transposition allylique.



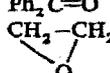
(III)

L'action du magnésium dans l'éther conduit au Grignard correspondant $Ph_3Si-CH=CH-CH_2MgBr$ (IV).

Réactions à partir d'organométalliques monosiliciés

Quelques réactions effectuées à partir des composés II et IV ont conduit aux résultats du Tableau 1.

TABLEAU 1

Réactifs	II			IV		
	Rendement (%)	Attaque α (%)	Attaque γ (%)	Rendement (%)	Attaque α (%)	Attaque γ (%)
H_3O^+	>80	30-40 ^a	60-70	80	>95	
CO_2	60	20	80	60	85	15
$Ph_2C=O$	90		>95	65		>60 ^b
	70	40	60	70	90	10
CH_3I	80		100	sans réaction		
$(CH_3)_3SiCl$	70		100	50		>95

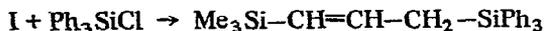
^a Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectrales usuelles et satisfont à l'analyse centésimale

^b Dans le cas des réactions sur les cétones, le produit d'attaque en α subit la β élimination lors de l'hydrolyse acide n'est donc par récupéré sous forme d'alcool silicié.

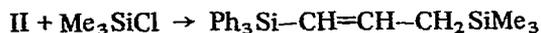
D'une manière générale, l'organomagnésien réagit plutôt par l'intermédiaire du carbone α , alors que l'organolithien conduit surtout au produit linéaire. Nous avons également remarqué que le bromure III et le Grignard IV sont peu réactifs. III nécessite un chauffage prolongé en milieu aqueux pour être partiellement hydrolysé; IV ne réagit pas sur l'iodure de méthyle. La répartition des isomères est à rapprocher de celle obtenue à partir d'allylbenzène¹¹ ou d'organométalliques α -insaturés en général¹².

Réactions à partir d'organométalliques disiliciés

Les méthodes que nous venons de décrire, permettent d'obtenir des composés allyliques disiliciés isomères suivant les réactions:

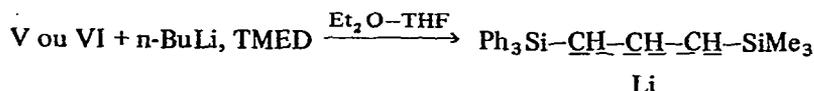


(VI)

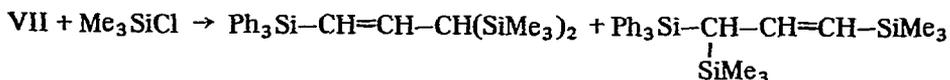


(V)

Les produits V et VI peuvent également être lithiés, en solvant éther-tetrahydrofuranne.



(VII)



(VIII)

(IX)

La répartition des produits VIII et IX est la suivante (Pourcentage déterminé par chromatographie sur colonne capillaire):

Réactif	échange (%)	VIII (%)	IX (%)
V	70% après 4h	88	12
VI	75% après 15h	88	12

Les silanes V et VI conduisent au même mélange d'isomères dans les mêmes conditions réactionnelles, ce qui permet de penser que le carbanion intermédiaire est le même VII.

Nous poursuivons l'étude de ces carbanions dans le but d'en étendre les applications synthétiques et de préciser l'influence de l'atome de silicium sur leur comportement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Gilman et H. Hartzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5878.
- 2 R.H. Baney et R.J. Krager, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1657.
- 3 (a) L.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 373; *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780.
(b) M.A. Cook, C. Eaborn, A.E. Jukes et L.R. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 529.
- 4 T.H. Chan, E. Chang et E. Vinokur, *Tetrahedron Letters*, (1970) 1137.
- 5 F.A. Carey et A.S. Court, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 939.
- 6 L.F. Cason et H.G. Brooks, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1278.
- 7 D. Seyferth, T. Wada et G. Raab, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1960) 20.
- 8 R. Corriu et B. Meunier, travaux non publiés.
- 9 G.R. Buell, R. Corriu, C. Guerin et L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7424.
- 10 J.F. Biellmann et J.B. Ducep, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 563.
- 11 H.F. Herbrandson et D.S. Mooney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5809.
- 12 P. Miginiac, *Bull. Soc. Chim.*, (1970) 1077.