

Preliminary communication

Nouveaux composés *gem*-polymétalliques

B. MARTEL et M. VARACHE

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, F-33-Talence, (France)

(Reçu le 20 mai 1972)

SUMMARY

The preparations of *gem*-dizinc and *gem*-dimagnesium compounds are described. The reactivity of these compounds with substrates other than hydrolysing media is very low, but with cyclohexanone and under the conditions of the reaction of Cainelli, dibromomethyltrimethylsilane leads to the corresponding vinylsilane.

Un nombre restreint de travaux a été consacré à l'étude des composés *gem*-dimétalliques possédant des atomes de zinc ou de magnésium^{1, 2}. Les découvertes récentes de Cainelli ont montré toutefois l'intérêt que présentait ce type de composés en particulier dans la synthèse d'oléfines.

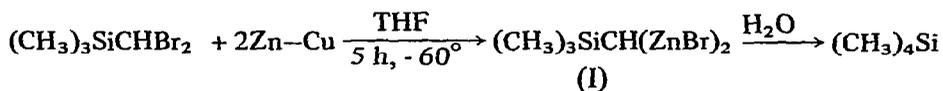
Si le composé $\text{CH}_2(\text{MgX})_2$ est maintenant bien connu, peu de dérivés de structure $\text{RCH}(\text{MgX})_2$ ont été préparés jusqu'à ce jour². Par ailleurs, l'existence de composés *gem*-dizinciques ne semble pas avoir été établie de façon certaine^{3, 4}.

Nous décrivons ci-dessous de nouvelles réactions de polymétallation obtenues au cours d'une étude de la réactivité du dibromométhyltriméthylsilane qui nous ont permis de synthétiser de nouveaux composés *gem*-dimagnésien et *gem*-dizincique.

L'action de quantités équimoléculaires d'iodure d'éthylzinc sur le diiodométhyltriméthylsilane⁵ ou de dibromométhyltriméthylsilane sur le couple zinc-cuivre⁶ conduit respectivement aux composés $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHIZnI}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHBrZnBr}$.

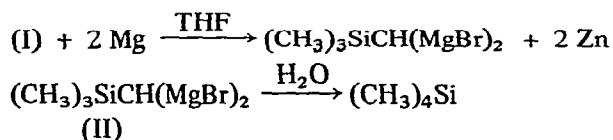
En revanche, l'utilisation, dans ce dernier cas, de proportions molaires 1/2 de dibromométhyltriméthylsilane et de couple zinc-cuivre conduit, après disparition du zinc, à une solution qui, par hydrolyse, donne du tétraméthylsilane. Ce résultat ne peut s'expliquer que si l'on suppose la formation intermédiaire d'un composé *gem*-dizincique.

L'équation de cette réaction est la suivante:



D'autre part si l'on introduit la solution de (I) obtenue précédemment dans une suspension de magnésium en poudre dans le tétrahydrofurane (THF) on obtient un précipité de zinc et une solution qui, après hydrolyse, conduit également au tétraméthylsilane.

L'équation de cette réaction est la suivante:

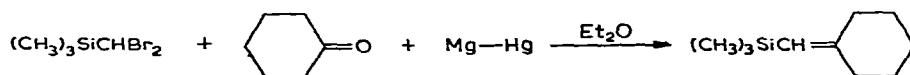


En accord avec les résultats de Fidler⁷, nous avons constaté que (II) comme (I) ne réagissent pas avec les composés carbonylés.

La métallation facile du dibromométhyltriméthylsilane nous a toutefois incité à effectuer, au moyen de ce composé, la réaction de méthylation des dérivés carbonylés décrite par Cainelli².

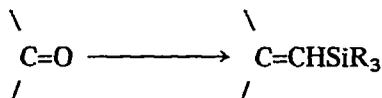
Ainsi, par action d'un mélange équimoléculaire de cyclohexanone et de dibromométhyltriméthylsilane sur l'amalgame de magnésium en milieu étheré, on obtient, après hydrolyse, le triméthylsilylméthylèncyclohexane (Rdt.: 40%).

L'équation de la réaction est la suivante:



Ce procédé de synthèse de vinylsilanes ne semble pas général: ainsi les rendements en oléfine sont nettement plus faibles lorsqu'on utilise l'aldéhyde benzoïque ou l'heptanal.

La réaction de Wittig ne conduisant pas aux vinylsilanes⁷, la réaction que nous venons de décrire constitue, à notre connaissance, le seul procédé décrit à ce jour permettant dans certains cas la transformation directe:



et est de ce fait susceptible de présenter un intérêt dans la synthèse de ce type de composés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{ZnBr})_2$. Dans un ballon à trois tubulures équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, protégé par une

colonne à chlorure de calcium, on introduit un couple zinc-cuivre, préparé selon le procédé de Le Goff⁸ (à partir de 1,2 g de $\text{AcOCu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et 17 g de Zn en poudre), puis 50 cm³ de THF anhydre.

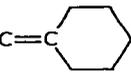
Après avoir ajouté, sous agitation, environ 1 g de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHBr}_2$, le milieu s'échauffe. On introduit alors, goutte à goutte, 23.6 g de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHBr}_2$ (quantité totale: 0.1 mole) dans 30 cm³ de THF anhydre.

À la fin de l'addition, le milieu est chauffé à 62–65°, pendant 5 heures. La solution de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{ZnBr})_2$ est séparée de l'excès de zinc restant dans le milieu par centrifugation.

Préparation de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{MgBr})_2$. Dans un appareil identique au précédent, la solution de dérivé dizincique obtenue précédemment est introduite, goutte à goutte, dans 4.8 g de magnésium en poudre recouvert de THF anhydre. Le milieu s'échauffe et durant toute l'addition une suspension gris foncé apparaît. Après chauffage au reflux pendant 48 heures, puis centrifugation, on obtient une solution jaune verdâtre de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{MgBr})_2$ et une poudre gris foncé (13 g) qui a été identifiée à du zinc pur au moyen de son spectre de diffraction de rayons X.

Réaction du dibromométhyltriméthylsilane et de l'amalgame Mg-Hg en présence de cyclohexanone. Dans un appareil identique au précédent, nous additionnons lentement un mélange de dibromométhyltriméthylsilane (0.1 mole) et de cyclohexanone (0.1 mole) dans 100 cm³ d'éther anhydre sur l'amalgame Mg-Hg préparé selon la méthode de Cainelli (4.8 g de Mg, 1600 g de Hg) et recouvert par 100 cm³ d'éther anhydre. On chauffe en début de réaction. Le reflux du solvant persiste durant l'addition des réactifs et en fin d'addition, on chauffe au reflux pendant 10 heures.

Après hydrolyse en milieu chlorure d'ammonium, extraction à l'éther et distillation, on isole 6.9 g de triméthylsilylméthylèncyclohexane (Rdt.: 41%). Eb. 75°/30 mm; RMN dans CCl_4 avec le TMS comme référence interne $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, singulet

à δ 0.1 ppm; $\text{C}=\text{C}$  multiplet δ 1.3 à 2.4 ppm; $\text{C}=\text{H}$  singulet à δ 5.1 ppm, IR

(plaque NaCl) 1250–850 et 756 cm⁻¹ $\delta(\text{CH}_3-\text{Si})$; 1620 cm⁻¹ $\nu(\text{C}=\text{C})$; spectre de masse m/e (intensité relative) 168 (22, M^+), 153 (100), 125 (22), 93 (14), 73 (40), 59 (59), 36 (28), 28 (52).

REFERENCES

- 1 J. Villieras, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 81.
- 2 F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani et G. Cainelli, *Tetrahedron*, 26 (1970) 1281.
- 3 P. Turnbull, K. Syhora et J.H. Fried, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4764.
- 4 H. Hashimoto, M. Hida, S. Miyano, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 518.
- 5 D. Seyferth, S.B. Andrews et R.L. Lambert, Jr., *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 69.
- 6 B. Martel et M. Varache, résultats non publiés.
- 7 H. Gilman et R.A. Tomasi, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3647.
- 8 E. Le Goff, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2048.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)