

Preliminary communication

Réactivité du cuprate de méthyllithium vis à vis de silanes mono- et bifonctionnels

G. CHAUVIERE et R. CORRIU

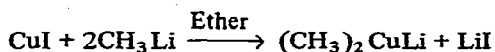
Laboratoire des Organométalliques associé au C.N.R.S. No. 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34 - Montpellier (France)

(Reçu le 29 janvier 1973)

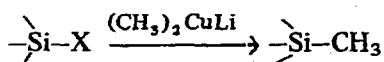
Bien que les organocuprates aient fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années¹, leur réactivité vis à vis des composés organosiliciés n'a pas été abordée jusqu'à présent.

Connaissant en outre la régiosélectivité de ces organométalliques vis à vis de divers composés carbonylés, halogénures d'acide², cétones α - β insaturées³ ou acides halogénés⁴, nous avons voulu examiner si une telle sélectivité se manifesterait vis à vis de composés organosiliciés optiquement actifs.

Pour plus de commodité sur le plan expérimental, nous avons abordé ce travail avec le cuprate de méthyllithium préparé par la méthode habituelle⁴, qui est un réactif relativement stable à la température ordinaire.



Les réactions ont été effectuées dans l'éther, sous azote à la température ambiante, elles sont rapides (1/2 h à 2 h) et conduisent quantitativement aux seuls méthylsilanes avec les composés que nous avons étudiés.



X = H, OCH₃, F, Cl, OMenthyl

Les organosilanes de départ et les méthylsilanes obtenus à une seule exception près, ont été préparés et identifiés ultérieurement^{5,6}.

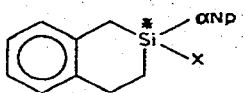
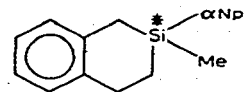
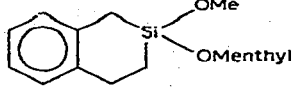
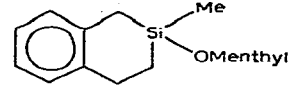
Nos résultats sont rapportés dans le tableau 1.

Le cuprate de méthyllithium réagit sélectivement sur les deux composés bifonctionnels que nous avons étudiés.

Avec le sila-2 méthoxy-2 menthoxy-2 tétrahydronaphtalène, il ne substitue que le

TABLEAU I

ACTION DE $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ SUR LES COMPOSES ORGANOSILICIÉS

Réactif	Produit	Stéréochimie
Ph_3SiH $\text{Ph-}\alpha\text{-NpSiH}_2$ $\text{Ph-}\alpha\text{-NpSiOCH}_3$	Ph_3SiMe $\text{Ph-}\alpha\text{-NpSi(Me)}_2$ $\text{Ph-}\alpha\text{-NpSiMe}$	Rétention si $\text{X} = \text{OCH}_3$ Rétention si $\text{X} = \text{H}$ Rétention si $\text{X} = \text{F}$ Racémisation si $\text{X} = \text{Cl}$
		
		
$\text{Ph-}\alpha\text{-NpSi}^*\text{-H}$	$\text{Ph-}\alpha\text{-NpSi}^*\text{-HMe}$	Rétention

^a Composé nouveau, dont la RMN et la microanalyse confirment la structure.

groupe OMe, nous pouvons remarquer ici que dans les mêmes conditions le méthyllithium substitue indistinctement les deux groupements.

Dans le cas du phényl- α naphthylmenthoxy silane, seul le groupement OMenthyl est substitué.

Du point de vue stéréochimique, les réactions sont stéréospécifiques à plus de 95 % et elles se font avec rétention de configuration, sauf dans le cas du chlorosilane qui est totalement racémisé avant d'être substitué.

Le cuprate de méthyllithium a donc une réactivité comparable à celle du méthyllithium, il réagit en effet sur la liaison SiH, toutefois sa sélectivité reste meilleure.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.F. Normant, *Synthesis*, 2 (1972) 63.
- 2 Luong Thi et H. Rivière, *Tetrahedron Letters*, (1971) 587; J.E. Dubois et C. Lion, *C.R. Acad. Sci. Paris*, (1971) 1377.
- 3 H.O. House et M.J. Umen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5495.
- 4 E.J. Corey et G.H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5615.
- 5 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 6 R. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 225.