

SYNTHESES A PARTIR DE CARBANIONS ALLYLIQUES SILICIÉS

II *. METHODE SELECTIVE DE METALLATION

R.J.P. CORRIU *, G.F. LANNEAU, J.P. MASSE et D. SAMATE **

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 20 juillet 1976)

Summary

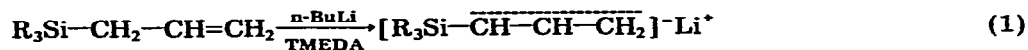
Diphenylallylvinylsilane undergoes selective addition of n-butyllithium/TMEDA complex on the α -silyl double bond, while methyllithium/TMEDA affords the metallation of the allylic group, without modification of the vinyl group. From our results, metallation appeared highly selective. There is no formation of the dianion. These α -silylcarbanions are good precursors to linear or substituted silylalcohols.

Résumé

Le n-butyllithium s'additionne sélectivement sur le vinylsilane, tandis que le méthyllithium permet la métallation de la fonction allyle, sans modification du groupe vinyle du système diphenylallylvinylsilane. Nos résultats montrent que la métallation est sélective. Il n'y a jamais formation du dianion. Les carbanions α -siliés ainsi obtenus permettent de préparer différents alcools linéaires et ramifiés.

Introduction

Nous avons précédemment décrit [1a,1b] la métallation d'allylsilanes et l'utilisation de ces organométalliques α -siliés comme agents de synthèse de silanes carbofonctionnels (éq. 1).



* Pour la partie I voir le réf. 1b.

** Ce travail constitue une partie de la thèse de spécialité de cet auteur [11].

La possibilité de réaction sur les carbones C_α ou C_γ dépend à la fois du métal ($M = Li, Mg$) et du réactif attaquant.

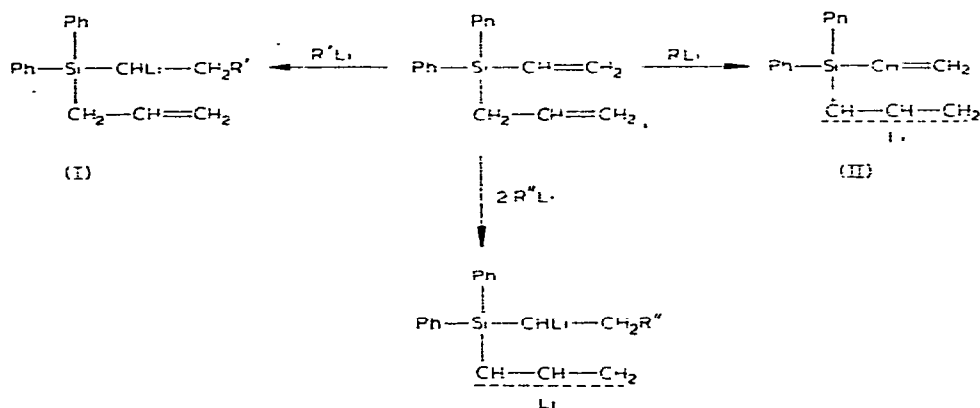
D'autre part, il est connu [2-5] que les organomagnésiens et lithiens s'additionnent sur la double liaison de vinylsilanes conduisant ainsi à une métallation sur le carbone en α du silicium.

Il nous a paru intéressant d'étudier la réactivité concurrente d'un silane présentant à la fois les deux fonctions allyle et vinyle. Nous avons choisi pour cette étude le diphénylallylvinylsilane.

Résultats

Nous pouvions espérer en fonction des réactifs orienter la réaction soit vers la métallation du groupement allyle par arrachement d'un hydrogène, soit vers l'addition sur le groupement vinyle, ou même obtenir un dianion (Schéma 1).

SCHEMA 1



Comme nous le verrons, on observe un comportement différent selon la nature du lithien utilisé. Avec $n-BuLi$, nous obtenons le produit d'addition I, alors que $MeLi$ réagit préférentiellement par arrachement de l'hydrogène donnant II. Le dianion n'est jamais obtenu.

Métallation du groupement vinyle

Le carbanion vinylique I est obtenu par addition de n -butyllithium sur le diphénylallylvinylsilane, en présence de TMEDA (tétraméthyléthylènediamine).

Il est intéressant de noter que cet anion est obtenu sans qu'il y ait trace d'anion allylique II. De plus, l'action de deux équivalents de $n-BuLi$ ne nous a pas permis de mettre en évidence la formation du dianion.

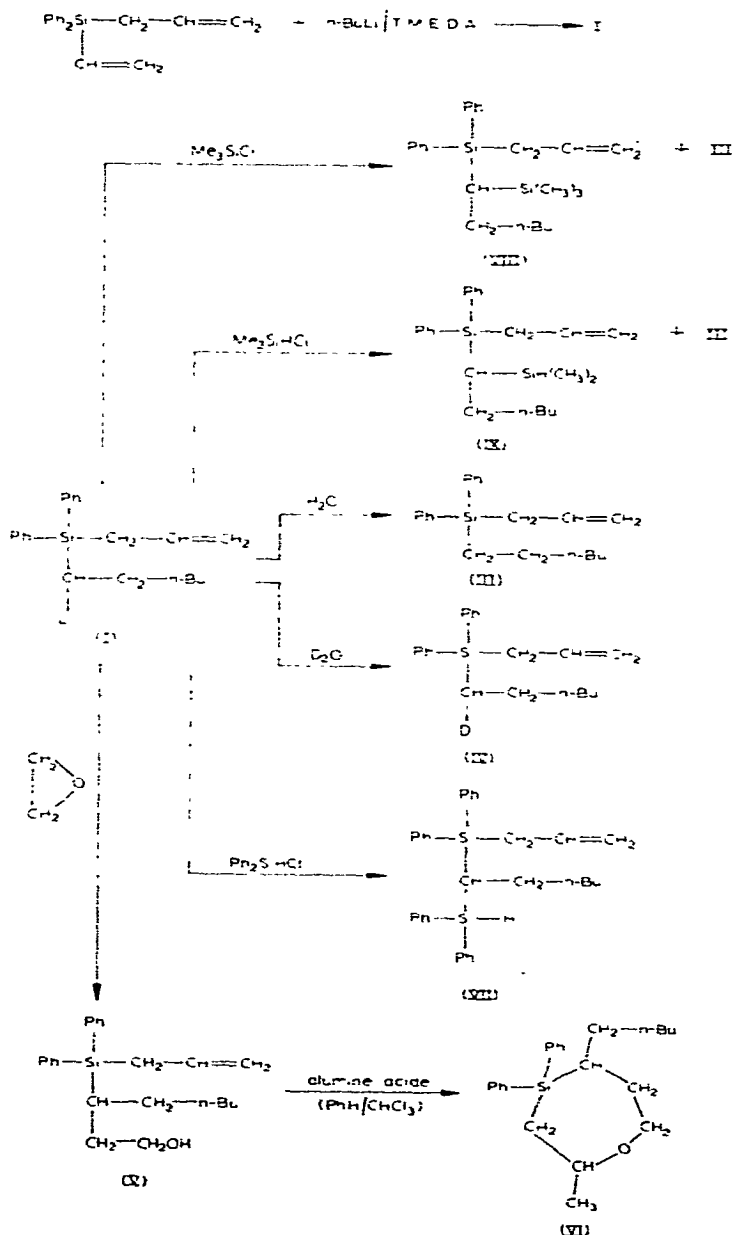
La métallation apparaît comme sélective.

Le Schéma 2 reproduit les résultats obtenus avec cet α -silylcarbanion I.

L'hydrolyse de l'anion en milieu acide dilué et par D_2O , conduit respectivement aux produits III et IV, confirmant la structure de I. I réagit très rapidement avec l'oxyde d'éthylène pour donner l'alcool V.

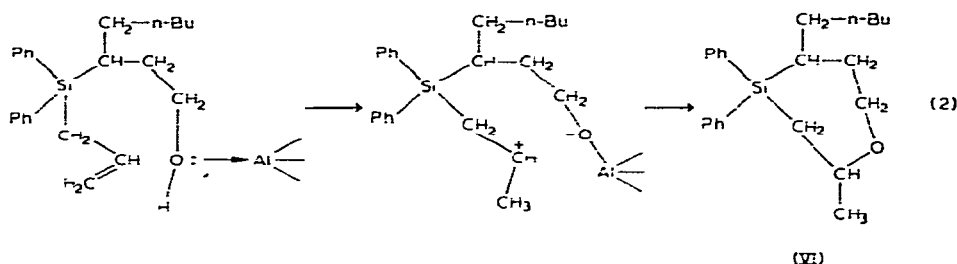
Cet alcool est cyclisé par chromatographie sur alumine acide, pour donner

SCHEMA 2



VI. Ce type de cyclisation avait déjà été signalé [1b]. La structure du produit formé (partie expérimentale) nous amène à penser que la cyclisation fait intervenir l'assistance électrophile de l'alumine acide [6]. Elle est provoquée par l'apparition d'une charge positive en β de l'atome de silicium [7]. Nous envisageons le

schéma réactionnel suivant (éq. 2).



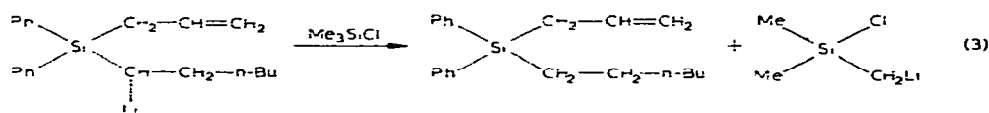
L'anion I réagit très rapidement sur Ph_2SiHCl pour donner le composé disilicié monofonctionnel VII. Le carosilane est identifié par spectroscopie IR et RMN (rdt. 70%).

De la même façon, I réagit avec Me_3SiCl et Me_2SiHCl pour conduire aux composés VIII et IX. Dans les deux cas nous avons identifié la présence du silane III correspondant à la réduction du carbanion.

Ces résultats montrent que les méthylchlorosilanes sont de mauvais agents pour piéger les carbanions α -métallés. Les réactions sont complexes et ne conduisent pas à un bon rendement en produit attendu. Cette complexité est due à la possibilité de métallation sur le groupement méthyle [8].

En effet, Cunico a montré [9] que le triméthylchlorosilane peut se comporter à la fois comme donneur de proton et comme agent de couplage avec l'organolithien.

Dans le cas présent, c'est l'aptitude à la métallation par arrachement d'un proton à Me_3SiCl (ou à Me_2SiHCl) qui permet d'expliquer la formation du composé III (éq. 3).



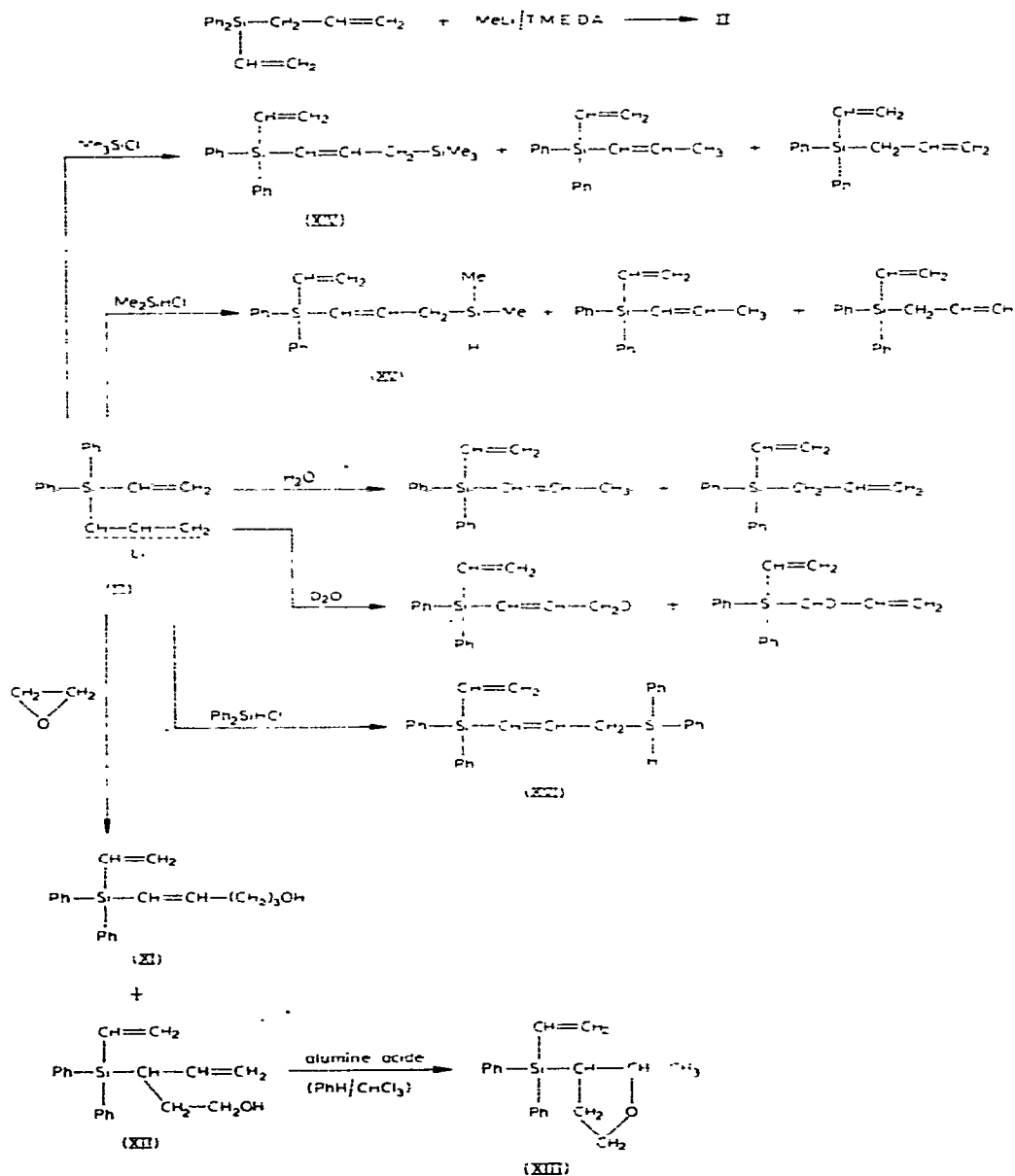
Métallation du groupement allyle

L'action du méthyllithium sur le diphenylallylvinylsilane, en présence de TMEDA, conduit sélectivement au carbanion II. Le Schéma 3 reproduit les résultats obtenus avec cet α -silylcarbanion allylique.

L'hydrolyse acide du carbanion II conduit au produit d'isomérisation partielle du groupe allyle. De même l'hydrolyse avec D_2O montre l'incorporation sur le carbone en α et en γ de l'atome de silicium. Les différents composés ont été identifiés de la même façon que III et IV par IR et RMN. Il réagit très rapidement sur l'oxyde d'éthylène pour donner les deux alcools XI et XII. Ceux-ci sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant chloroforme). Lorsque l'on chromatographie le mélange des deux alcools sur alumine acide, on obtient seulement l'alcool XI. L'isomère XII s'est cyclisé pour donner le tétrahydrofuranne substitué XIII.

Cette cyclisation est à rapprocher de celle qui a été observée dans le cas du composé V. Les spectres IR et RMN indiquent la disparition de $-\text{OH}$ et $-\text{H}$.

SCHEMA 3



(allylique) et l'apparition d'un méthyle.

L'anion II réagit avec Ph_2SiHCl pour donner le carosilane XVI avec un rendement de 40%.

Le triméthylchlorosilane et le diméthylchlorosilane réagissent sur le silylcarbanion II pour conduire aux composés reportés dans le Schéma 3. Les résultats obtenus peuvent être rapprochés des réactions décrites pour le carbanion I: les

méthylchlorosilanes se comportent comme agents de protonation et conduisent aux mélanges d'allyl- et propényl-silanes, en plus des produits normaux de substitution, respectivement XIV et XV.

Conclusion

Le n-butyllithium s'additionne préférentiellement sur le vinylsilane sans métaller le système allylique. Par contre, le méthyllithium permet la métallation de la fonction allyle, sans modifier le groupe vinyle du système diphénylallyl-vinylsilane. Une telle inertie du méthyllithium vis-à-vis des vinylsilanes avait déjà été signalée par Brook et coll. [10]. Nos résultats montrent que la métallation est sélective. Il n'y a jamais de trace de dianion. Les carbanions allyliques α -siliciés ainsi obtenus nous ont permis de préparer différents alcools siliciés linéaires et ramifiés.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer 257, solvant CCl_4 , les valeurs étant notées en cm^{-1} .

Les déplacements chimiques RMN, enregistrés sur Varian A60 ou T60, ont été mesurés en solution CCl_4 par rapport au tétraméthylsilane ($\delta = 0$) pris comme référence interne.

Préparation du diphénylallylvinylsilane

On fait réagir sur le bromure de phénylmagnésium (1.26 M) (0.63 mol) 101.7 g de vinyltrichlorosilane. Les sels de magnésium sont précipités par addition de pentane. Après filtration et évaporation des solvants, le diphénylvinylchlorosilane est distillé: Eb. $180^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$ (Lit. [12] $105^\circ\text{C}/0.17\text{ mmHg}$).

Le diphénylallylvinylsilane est obtenu par action du diphénylvinylchlorosilane en solution dans l'éther anhydre, sur un léger excès de magnésium de bromure d'allyle. Eb. $185\text{--}190^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$ (Lit. $130^\circ\text{C}/0.8\text{ mmHg}$).

Préparation de l'organolithien I et ses réactions (voir Schéma 2)

5 g (0.02 mol) de diphénylallylvinylsilane sont agités pendant 5 h dans 100 ml d'éther anhydre avec 5 ml de TMEDA et 20 ml d'une solution 1 M de n-butyllithium ajoutée goutte à goutte. La solution rouge ainsi obtenue sera traitée par les différents réactifs.

Réactions d'hydrolyse. L'hydrolyse acide de 10 ml de lithien I permet d'obtenir le diphénylallylhexylsilane (III) identifié en RMN: massif à δ 1.2 ppm correspondant au groupement hexyle; allyle δ 2.1, 4.8 et 5.8 ppm ($i = 5$).

L'hydrolyse à l'eau lourde conduit à l'incorporation de deutérium dans la molécule pour donner IV.

Le spectre RMN de ce composé diffère assez peu du spectre RMN de III. La présence de deutérium dans la molécule est prouvée par le signal en IR: $\nu(\text{C-D})$ 2140 cm^{-1} .

Action sur l'oxyde d'éthylène. On ajoute lentement la solution d'oxyde d'éthylène dans l'éther anhydre à la quantité stoechiométrique d'organolithien (0.02 mol). Après 2 h d'agitation, le mélange est hydrolysé. L'alcool V est:

purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre, éluant CHCl_3 ou par chromatographie sur couche mince préparative. Le produit est identifié selon les techniques usuelles. IR: $\nu(\text{OH})$ 3580 cm^{-1} ; allyle 1625 cm^{-1} . RMN: $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ δ 5.7, 4.8 et 2.15 ppm ($i = 5$); $\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})(\text{H})\text{CH}_2-n\text{-Bu}$ δ 3.4 ppm ($i = 2$). Spectre de masse: pic moléculaire (M 352).

Cyclisation de l'alcool V. Elle a lieu lors de la chromatographie de l'huile visqueuse, obtenue après évaporation des solvants sur alumine acide, ou à partir de l'alcool V pur dans les mêmes conditions (éluant benzène/chloroforme dans le rapport 50/50. Le composé VI est obtenu quantitativement. IR: disparition de $\nu(\text{OH})$ à 3580 cm^{-1} ; disparition de $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ (allyle) à 1625 cm^{-1} . RMN: multiplet à δ 3.60 ppm ($i = 3$); massif centré à δ 1.20 ppm ($i = 19$). Spectre de masse: pic moléculaire (M 352). Analyse: Tr.: C, 78.53; H, 8.97; Si, 7.78. $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{OSi}$ calc.: C, 78.40; H, 9.09; Si, 7.95%.

Action sur Ph_2SiHCl . On ajoute le diphenylchlorosilane dilué dans 100 ml d'éther anhydre à la quantité stoechiométrique de l'anion I (0.02 mol). Après 4 h d'agitation, le mélange réactionnel est traité de manière usuelle. Le composé VII est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant PhH/éther de pétrole 10/90). Rdt. 80%. IR: $\nu(\text{Si}-\text{H})$ 2100 cm^{-1} . RMN: massif à $4.5 < \delta < 6.5$ ppm ($i = 4$); multiplet centré à 1.8 ppm; massif centré à 1.0 ppm ($i = 14$); massif aromatique à 7.3 ppm ($i = 20$).

Action sur Me_3SiCl et Me_2SiHCl . On ajoute lentement 0.022 mol de Me_3SiCl ou de Me_2SiHCl dilué dans de l'éther anhydre, à 0.02 mol de I à la température ambiante. Après 6 h d'agitation, le mélange est traité de manière habituelle.

On identifie respectivement VIII et IX sous forme de mélange avec le dérivé protoné III. Les caractéristiques spectroscopiques sont: VIII IR: $\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 1250 cm^{-1} . RMN: massif aromatique à δ 7.4 ppm ($i = 10$); $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ δ 5.7, 4.8 et 2.2 ppm ($i = 5$). IX: IR: $\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 1250 cm^{-1} ; $\nu(\text{Si}-\text{H})$ 2100 cm^{-1} . RMN: massif aromatique à δ 7.4 ppm ($i = 10$); allyle δ 5.7, 4.8 et 2.2 ppm; $\text{Si}-\text{H}$ à δ 4 ppm; massif centré à δ 1.2 ppm ($i = 12$); doublet dû à $\text{Me}_2\text{Si}-\text{H}$ ($i = 6$) à δ 0.35 ppm.

Remarque: Le spectre RMN a été enregistré sans référence interne.

Préparation de l'organolithien II et ses réactions (voir Schéma 3)

5 g (0.02 mol) de diphenylallylvinylsilane sont agités 12 h dans 100 ml d'éther anhydre avec 5 ml de TMEDA et 20 ml d'une solution 1 M de méthyllithium ajouté goutte à goutte. On obtient une solution jaune qui sera traitée par divers réactifs.

Action sur l'oxyde d'éthylène. On ajoute lentement un léger excès d'oxyde d'éthylène dans l'éther anhydre à 0.02 mol d'anion II. Après 2 h d'agitation le milieu réactionnel est hydrolysé. La chromatographie sur couche mince montre la présence de deux alcools XI et XII qui sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant CHCl_3) puis par chromatographie sur couche mince préparative. Le rendement global est de 60%. XI: IR: $\nu(\text{OH})$ 3600 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600 cm^{-1} ; vinyle 1585 cm^{-1} . RMN: protons oléfiniques à δ 6.0 ppm ($i = 5$). XII: IR: $\nu(\text{OH})$ 3600 cm^{-1} ; allyle 1625 cm^{-1} ; vinyle 1585 cm^{-1} . RMN: $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ δ 6.1 ppm; $\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ δ 5.7, 4.8 et 2 ppm ($i = 4$). Analyse:

Tr.: C, 78.53; H, 7.77; Si, 9.09. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OSi}$ calc.: C, 77.55; H, 7.48; Si, 9.52%.

Cyclisation de l'alcool XII. Elle a lieu lors de la chromatographie du mélange d'alcools sur alumine acide ou à partir de l'alcool XII pur dans les mêmes conditions (éluant chloroforme/benzène 50/50). XIII est obtenu avec un bon rendement (80%). IR: disparition de $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{>C=CH}_2)$ (allyle). RMN: doublet du CH_3 à δ 1.05 ppm. Analyse: Tr.: C, 77.54; H, 7.74; Si, 8.91. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OSi}$ calc.: C, 77.55; H, 7.48; Si, 9.52%.

Action sur le diphenylchlorosilane. Ph_2SiHCl dilué dans de l'éther anhydre est ajouté goutte à goutte à la quantité stoechiométrique de l'anion II (0.02 mol) à la température ambiante.

Après 4 h d'agitation, le mélange réactionnel est traité de manière usuelle. La réaction est complexe. Les composés sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (éluant PhH/éther de pétrole 10/90). On isole 40% du produit attendu XVI, ayant les caractéristiques suivantes: IR: $\nu(\text{Si-H})$ 2100 cm^{-1} (bande faible). RMN: massif aromatique à δ 7.4 ppm ($i = 20$), multiplets à 5.4 < δ < 6.7 ppm ($i = 6$) multiplet à δ 1.8 ppm, ($i = 2$).

Action sur Me_3SiCl et Me_2SiHCl . L'action de Me_3SiCl et Me_2SiHCl sur II a été conduite de la même façon que la réaction de ces chlorosilanes sur l'organolithien I.

Les produits sont identifiés comme dans le cas précédent par chromatographie en phase vapeur, respectivement XIV et XV mélangés à du diphenylvinylpropénysilane. XIV: IR: $\nu(\text{Si-CH}_3)$ 1250 cm^{-1} . RMN: massif aromatique à δ 7.4 ppm ($i = 10$) Si-CH=CH_2 et $-\text{CH=CH}-$ sous forme de multiplets à δ compris entre 5.6 ppm et 6.9 ppm; doublet à δ 2.2 ppm correspondant à $-\text{CH}_2-$; singulet δ 0.2 ppm ($\text{Me}_3\text{Si-}$). XV: IR: $\nu(\text{Si-CH}_3)$ 1250 cm^{-1} ; $\nu(\text{Si-H})$ 2100 cm^{-1} . RMN: massif aromatique à δ 7.4 ppm ($i = 10$); Si-CH=CH_2 et $-\text{CH=CH}-$ sous forme de multiplets à compris entre 5.6 et 6.9 ppm; doublet dédoublé à δ 2.2 ppm ($-\text{CH}_2-$); multiplet à δ 4 ppm (Si-H); doublet à δ 0.4 ppm ($i = 6$) ($\text{Me}_2\text{Si-H}$).

Remarque: Ces spectres RMN ont été enregistrés sans référence interne.

Bibliographie

- 1 (a) R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, **57** (1973) C5; (b), R.J.P. Corriu, J. Massé et D. Samate, *J. Organometal. Chem.* **93** (1975) 71.
- 2 D.J. Peterson, *Organometal. Chem. Rev. A.*, **7** (1972) 295.
- 3 L.F. Cason et H.G. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952) 4582.
- 4 T.H. Chan, E. Chang and E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1137.
- 5 G.R. Buell, R. Corriu, C. Guerin, L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 7424.
- 6 V.S. Joshi, N.P. Damodaran and S. Dev, *Tetrahedron*, **24** (1968) 5817.
- 7 M.A. Cook, C. Eaborn and D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 301.
- 8 G.A. Gornowicz and R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4478.
- 9 R.F. Cunico, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 219.
- 10 L.F. Cason et H.G. Brooks, *J. Org. Chem.*, **19** (1954) 1278.
- 11 D. Samate, Thèse de spécialité, Montpellier, 1974.
- 12 J.W. Curry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78** (1956) 1686.