

Preliminary communication

SUR LA FORMATION DE CARBENOIDES MONOHALOGENES α SILICIÉS

JEAN VILLIERAS, MONIQUE RAMBAUD, BERNARD KIRSCHLEGER et
 RADHOUANE TARHOUNI

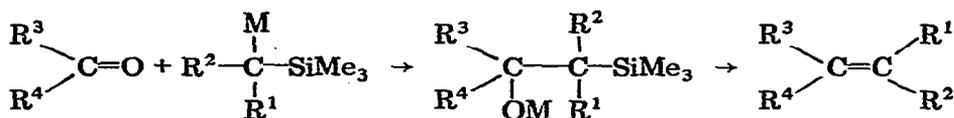
*Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. 315, Université de Nantes, 2, rue de la
 Houssinière, F 44072 Nantes Cédex (France)*

(Reçu le 31 janvier 1980)

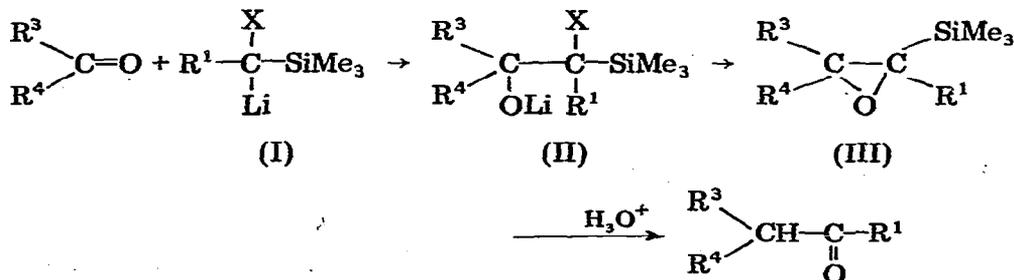
Summary

n-Butyllithium reacts with α,α -dihaloalkylsilanes $R^2CXYSiMe_3$ ($R = H$, Alkyl; $X, Y = Cl, Br$) in THF/ Et_2O at $-100^\circ C$ by halogen—lithium exchange, and formation of the corresponding carbenoids in good yields, avoiding side reactions observed with *n*-butyllithium which can undergo preferential halogen substitution when $X = Y = Cl$.

Les composés organométalliques α siliciés ont acquis une grande importance en synthèse organique depuis la découverte de la réaction de Peterson [1] dont le champ d'application recouvre celui de la réaction de Wittig où R^1 peut être un groupement fonctionnel [2].

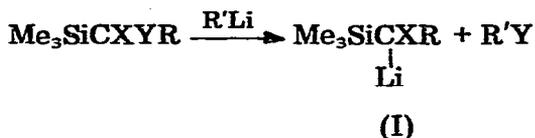


Dans le cas où R^2 est un halogène ($X = Cl$) des études ont montré ($R^1 = H$ [3], Me [4]) que l'intermédiaire II était susceptible de se cycliser en α -époxyasilane dont le traitement en milieu acide fournit soit un aldéhyde ($R^1 = H$) soit une cétone ($R^1 = Me$).



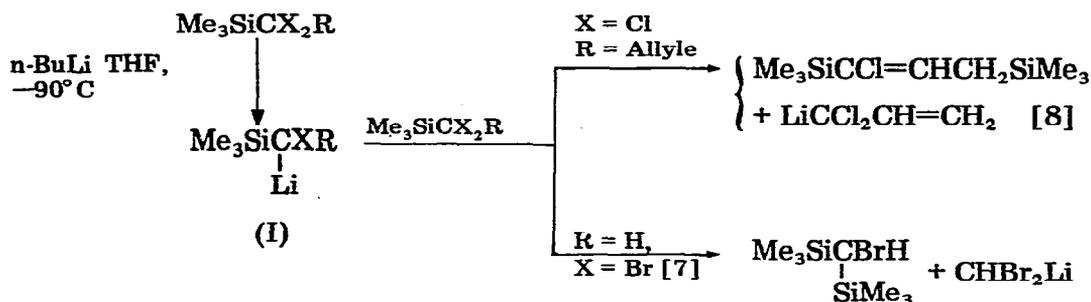
($R^1 = H, Me$)

Cependant l'accès aux matières premières du type $RCHXSiMe_3$ ($R = Me$) est assez délicat [4]. Nous nous sommes proposés d'étudier la formation et la réactivité des carbénoides α siliciés de type I par échange $Li-X$ à partir des α, α -dihaloalkylsilanes dont la préparation est maintenant bien connue [5,6,9].



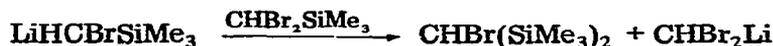
(X = Cl, Br; R = H, Alkyle; Y = Cl, Br)

Seyferth et coll. ont étudié ce type de réaction pour $R = H$ [7], $CH_2CH=CH_2$ [8] et $X = Y = Cl, Br$. Ils ont pu constater que la réaction d'échange halogène lithium avec le butyllithium, bien que s'effectuant rapidement, était concurrencée dans une large mesure par la réaction du lithien formé avec la matière première:



Dans le but de réduire l'étendue de cette réaction secondaire ils ont préconisé le mélange simultané des réactifs $Me_3SiCHBr_2$ et $n-BuLi$ à $-120^\circ C$ dans le THF [7] de façon à éviter la présence de tout excès de I par rapport au dibromométhylsilane. Cependant nous avons vérifié que cette méthode fructueuse sur de très petites quantités, devient inapplicable dès qu'on dépasse 20 mmol. Pour $R =$ Allyle, Seyferth et coll. font appel à une réaction de transmétallation utilisant $(C_6H_5)_3PbCH_2CH=CClSiMe_3$ [8].

Cas où $R = H$. Lors de la réaction d'échange entre le n -butyllithium à $-110^\circ C$ et le dibromométhyl triméthylsilane Seyferth a observé que le lithien issu de la réaction d'échange concurrence ensuite le n -butyllithium.



On pouvait espérer que l'emploi d'un lithien avec lequel la réaction d'échange s'effectuerait rapidement, permettrait d'éliminer dans une large mesure cette ré-

action secondaire. Nous avons vérifié que le butyllithium secondaire était particulièrement adapté à ce type de transformation, le lithien I ($X = \text{Br}$, $R = \text{H}$) étant préparé quantitativement. Nous l'avons caractérisé par alkylation ultérieure avec l'iodure de *n*-butyle.



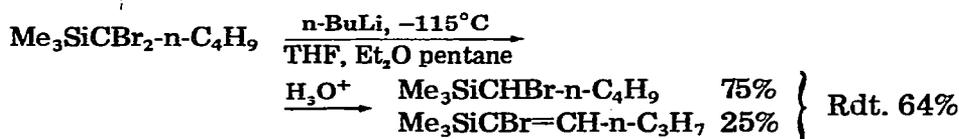
Dans ce cas il faut signaler toutefois qu'il est nécessaire d'ajouter le di-bromométhyl triméthylsilane au butyllithium secondaire afin d'éliminer la réaction parasite.

La préparation de l'homologue chloré peut être effectuée par addition de butyllithium secondaire sur le chlorobromométhyl triméthylsilane.

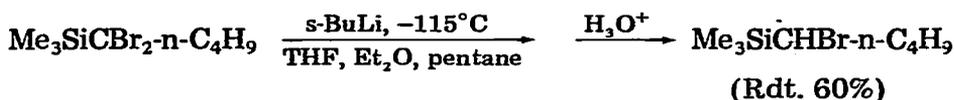


$R = \text{Alkyle}$. $X = \text{Cl, Br}$. Brook et coll. ont montré que les composés du type $\text{R}'_3\text{SiCBr}_2\text{R}$ ($\text{R}' = \text{Aryle}$) peuvent être réduits en $\text{R}'_3\text{SiCHBrR}$ par action du *n*-butyllithium à basse température suivie d'une protolyse par HBr anhydre [9].

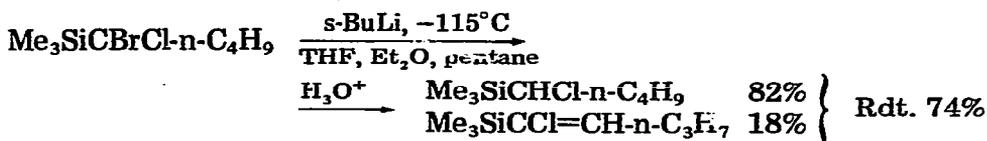
Nous avons constaté que pour $\text{R}' = \text{Me}$ la réaction n'est pas univoque et fournit une quantité non négligeable d'alcène (1/4) de déhydrohalogénéation.



L'emploi de butyllithium secondaire élimine dans ce cas la réaction de déhydrohalogénéation.



A partir de l'homologue chlorobromé la réaction fournit néanmoins de l'alcène de déhydrohalogénéation

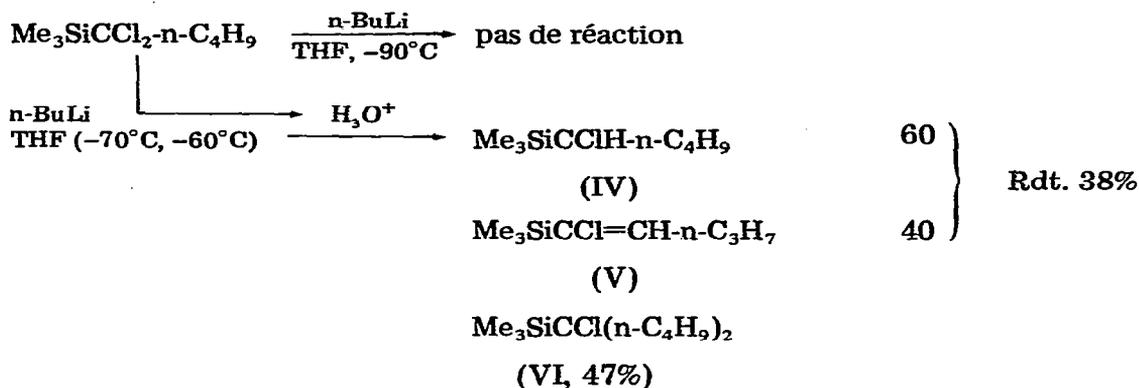


La réaction d'échange semble dans ce cas beaucoup plus lente (1 seul halogène échangeable et vraisemblablement moins positif) et se trouve concurrencée par la dehydrobromuration.

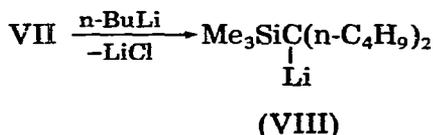
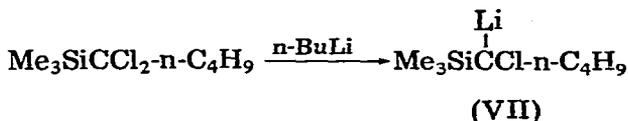
Mais c'est dans le cas où les deux halogènes sont des atomes de chlore que l'influence de la nature du lithien d'échange est encore plus frappante.

Avec le *n*-butyllithium dans le THF on n'observe pas de réaction à -90°C ,

celle-ci n'ayant lieu qu'à partir de -70°C avec formation de 3 produits.

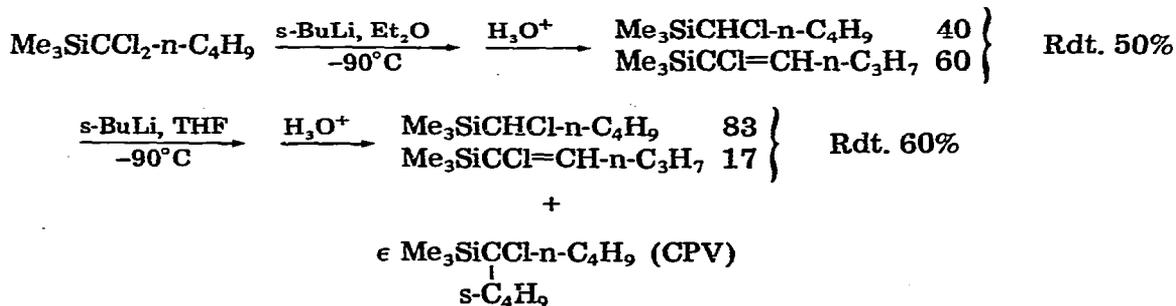


Ici le composé majoritaire (VI) devient le produit de substitution d'un halogène. Un mécanisme de substitution directe paraît peu envisageable. On peut penser que la réaction d'échange s'effectue à une température où la réactivité électrophile du carbénoïde intermédiaire IV apparaît lui permettant de réagir avec un nucléophile tel que le butyllithium, la réaction de VIII avec le composé de départ fournissant le silane VI et le lithien VII.



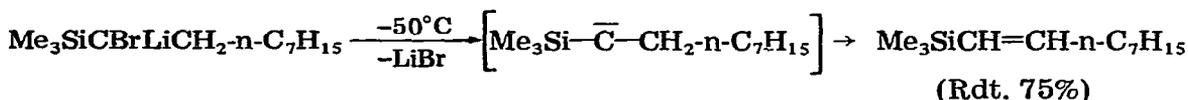
Nous avons déjà décrit de telles réactions [11], et nous nous proposons d'élucider ultérieurement le mécanisme de celle-ci.

Avec le butyllithium secondaire si la réaction fournit le mélange de l'alcène V et silane IV dans les proportions 60/40 dans l'éther à -90°C , celles-ci deviennent 17/83 dans le THF à -90°C avec un rendement de 60%. Ici encore l'emploi de ce lithien plus réactif a permis d'abaisser d'une part la température de la réaction d'échange stabilisant de ce fait le lithien intermédiaire VII et d'autre part de réduire dans des proportions considérables la réaction de déhydrohalogénéation.

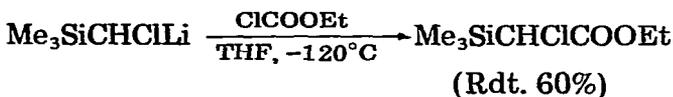
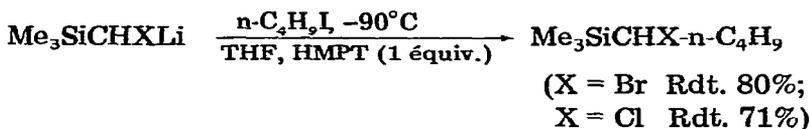


Conclusion

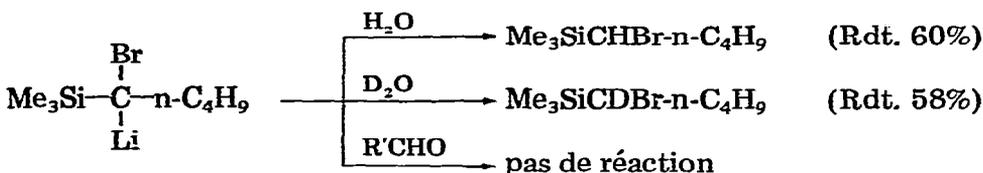
Cette étude montre qu'il est possible de préparer des carbénoïdes α siliciés de type $\text{Me}_3\text{SiCXLiR}$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyle; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) avec des rendements satisfaisants par échange halogène lithium à partir des dérivés dihalogénés Me_3SiCXYR en employant le butyllithium secondaire dans le THF comme réactif d'échange. Il faut noter que ces réactifs sont stables jusqu'à -50°C ce qui correspond à une forte stabilisation du carbénoïde par le groupe silyle, leurs homologues non siliciés se décomposant dès -100°C [10]. Cette décomposition par α élimination s'accompagne d'une migration d'hydrogène du carbone vicinal sur le carbone fonctionnel avec formation d'une oléfine α silylée.



Les carbénoïdes α silylés présentent une réactivité nucléophile qui permet de les faire réagir avec des composés carbonylés [3,4]. Nous avons caractérisé les premiers termes ($\text{R} = \text{H}$) par alkylation et par éthoxycarbonylation.



Il faut noter toutefois que les homologues supérieurs ont une réactivité nucléophile très atténuée, fait probablement dû à un fort encombrement stérique du carbone fonctionnel.



Bibliographie

- 1 D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 780.
- 2 P.F. Hudrlik, *J. Organometal. Chem. Library*, **1** (1976) 127 et réf. citées, p. 142.
- 3 C. Burford, F. Cooke, E. Ehlinger et P. Magnus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4536.
- 4 F. Cooke et P. Magnus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 513.
- 5 J. Villieras, C. Bacquet et J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1797; J. Villieras, C. Bacquet, D. Masure et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) C7.
- 6 G.L. Larson et O. Rosario, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 13.
- 7 D. Seyferth, R.L. Lambert Jr. et E.M. Hanson, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 647.
- 8 D. Seyferth et R.E. Mammarella, *J. Organometal. Chem.*, **156** (1978) 279.
- 9 A.G. Brook, J.M. Duff et D.G. Anderson, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 561.
- 10 J. Villieras et M. Rambaud, résultats non publiés.
- 11 J. Villieras, A. Reliquet et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, **144** (1978) 17; 263; J. Villieras, A. Reliquet et J.F. Normant, *Synthesis*, (1978) 27.