

Preliminary communication

SUR UNE NOUVELLE SYNTHÈSE D'ACYLSILANES

NORBERT DUFFAUT, JACQUES DUNOGUES, CLAUDE BIRAN et RAYMOND CALAS
 (avec la collaboration technique de JACQUELINE GERVAL)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No. 35, 351, Cours de la Libération, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 7 août 1978)

Summary

In the presence of a stoichiometric amount of CuI, Ph_3SiLi reacts with MeCOCl , EtCOCl and t-BuCOCl , to give the corresponding acylsilanes in high yields.

Dans le cadre de travaux entrepris au Laboratoire sur la préparation et les propriétés [1,2] de dérivés à liaison silicium—métal, nous avons étudié l'action de Ph_3SiLi préparé dans le THF [3] sur des chlorures d'acides en présence de quantités stoechiométriques d'iodure cuivreux.

En effet, l'action de Ph_3SiLi seul (en l'absence ou en présence de traces de CuI) sur MeCOCl ne conduit à l'acylsilane correspondant qu'avec de très faibles rendements (< 10%); ceci confirme les résultats de Gilman et al. [4] qui indiquent, qu'à -50°C Ph_3SiLi réagit avec MeCOCl pour donner un mélange complexe pauvre en Ph_3SiCOMe (8.3%).

Nous avons ainsi obtenu des acylsilanes avec des rendements élevés, sauf dans les cas de PhCOCl , mais l'on sait que Ph_3SiCOPh est aisément accessible par d'autres voies [5]*:



R = Me, Et, t-Bu, Ph; rendements respectifs en acylsilanes: > 90%, > 90%, ~ 75% et < 20%. La réaction commencée à $0-10^\circ\text{C}$ est terminée à température ambiante. Les rendements sont calculés par rapport à Ph_3SiLi engagé, le dosage de Ph_3SiLi étant effectué par titration acide [6]. Signalons que ces quatre acylsilanes sont mentionnés dans la mise au point de Brook [5a] mais

*L'article de la réf. 5b précise que l'action de Ph_3SiK sur PhCOCl ne donne Ph_3SiCOPh qu'avec 4% de rendement.

que le point de fusion de $\text{Ph}_3\text{SiCO-t-Bu}$ ($F = 130^\circ\text{C}$) n'était précisé. En plus de l'intérêt synthétique de ces réactions, il faut noter que, sur la plan théorique, ces résultats soulèvent l'éventualité d'un intermédiaire à liaison Si—Cu ou, du moins, d'un complexe contenant à la fois du silicium et du cuivre dont la réactivité, plus faible que celle du lithien, permettrait de s'arrêter au stade de l'acylsilane.

Nous tentons donc, à l'heure actuelle, de mettre en évidence des composés à liaison Si—Cu jusqu'ici inconnus: en effet, si Brook [5a] rapporte que Gilman et al. auraient étudié l'action de composés à liaisons "Si—Cu" et "Ge—Cu" sur des chlorures d'acides (communication privée antérieure à 1969), de tels composés n'ont jusqu'ici jamais été isolés. Quoiqu'il en soit, ce travail illustre une fois encore l'importance des dérivés du cuivre en synthèse dont le rôle a été mis en évidence ces dernières années [7].

Bibliographie

- 1 N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, C.R. Acad. Sci., sér. C, 268 (1969) 967.
- 2 N. Duffaut, J. Dunoguès, R. Calas, P. Rivière, J. Satgé et A. Cazes, J. Organometal. Chem., 149 (1978) 57.
- 3 H. Gilman et H.J.S. Winkler, dans H. Zeiss (Ed.), Organometallic Chemistry, Monograph Series, 147 (1960) 270, Reinhold Publ. Corp., New-York.
- 4 H. Gilman et D.J. Peterson, J. Org. Chem., 23 (1958) 1895; D. Wittenberg et H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 4529.
- 5 (a) A.G. Brook, Advan. Organometal. Chem., 7 (1968) 95;
 (b) A.G. Brook, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 4373;
 (c) A.G. Brook, J.M. Duff, P.F. Jones et N.R. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 431;
 (d) Voir réf. 5a, p. 106.
- 6 Voir les réf. 71 et 80 données dans la revue de H. Gilman et H.J.S. Winkler [3].
- 7 J. Normant, dans D. Seyferth (Ed.), New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 219 (J. Organometal Chem. Library 1).