

NOUVEAUX INTERMEDIAIRES α -HALOMETHYLMETALLIQUES STABLES :
FORMATION ET STABILITE REMARQUABLE D' α -HALOMETHYLSODIUM ET D' α -HALOMETHYLPOTASSIUM.

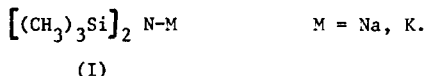
B. Martel et J.M. Hiriart

Laboratoire de chimie organique et laboratoire des composés organiques
du silicium et de l'étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, Cours de la Libération, 33 -TALENCE-, France.

(Received in France 16 June 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

De nombreux travaux ont été consacrés récemment aux intermédiaires α -halométhylmétalliques stables (1) et tout particulièrement aux α -halométhyllithium (2). Toutefois, peu d'études ont été réalisées à ce jour dans le cas des α -halométhylsodium et -potassium.

Les N-bis(triméthylsilyl)amidures métalliques (I), récemment utilisés comme nucléophiles dans des réactions d' α -élimination (3 à 5) nous ont paru constituer les réactifs appropriés à cette étude.



Les travaux décrits ci-dessous nous ont permis de mettre en évidence deux résultats nouveaux :

- contrairement aux alkyllithium ou aux halogénures d'alkylmagnésium, les dérivés (I) (M = Na ou K) donnent lieu, dans tous les cas, à des réactions d'échange hydrogène-métal avec les polyhalométhane étudiés, même lorsque ceux-ci contiennent un atome de brome ou d'iode.

- la plupart des α -halométhylsodium et -potassium obtenus par cette voie présentent une stabilité très supérieure à celle de leurs homologues lithiques ou magnésiens.

I - FORMATION

Si la réaction du butyllithium avec le dibromométhane conduit essentiellement au bromométhyllithium (6), l'action de (I) (M = Na ou K) sur le dibromométhane donne, en revanche, exclusivement les dibromométhylsodium ou -potassium. Ces intermédiaires ont pu être mis en évidence, comme tous les carbénoïdes décrits dans ce travail, par leurs produits de réaction avec le triméthylchlorosilane. Outre le cas du dibromométhane, nous avons étudié le bromochlorométhane, le chloriodométhane, le bromoforme et le dibromométhyltriméthylsilane.

II - STABILITE

La stabilité de ces intermédiaires a été étudiée en utilisant suivant les cas la méthode mise au point par B. Castro (8) (méthode A) ou bien par l'observation de la coloration du milieu en fonction de la température lorsque le carbénoïde se décompose en provoquant un noircissement immédiat et intense de la solution (méthode B).

Les températures de décomposition trouvées pour les différents intermédiaires étudiés sont rapportées dans le tableau II. Soulignons que les carbénoïdes étaient en solution dans l'oxyde d'éthyle.

Tableau II : Température de décomposition (Td) d' α -halométhylsodium et d' α -halométhylpotassium préparés à partir de (I) (M = Na ou K) (solvant : $(C_2H_5)_2O$)

carbénoïde	Td °C	méthode	observations
$Na^+CHClBr^-$	- 30	A	décomposition lente
$Na^+CHBr_2^-$	- 30	A	décomposition lente
$K^+CHBr_2^-$	- 65	B	décomposition très rapide
$Na^+CBr_3^-$	- 77	B	décomposition lente
$K^+CBr_3^-$	< - 120	B	*
$K^+CBr_2Si(CH_3)_3^-$	- 25	B	décomposition rapide

* L'introduction de (I) (M = K) à - 120°C entraîne un noircissement immédiat du milieu.

L'examen du tableau II permet de constater que les intermédiaires formés par le procédé que nous venons de décrire présentent une stabilité très supérieure à celle de leurs homologues lithiques préparés à partir des alkyllithium (1,2). Signalons que, contrairement au cas de ces derniers, le THF ne paraît pas stabiliser les carbénoïdes formés à partir de (I).

Notons d'autre part que les intermédiaires sodiques sont plus stables que leurs homologues potassiques. La nature du métal joue donc un rôle important dans la stabilité des espèces étudiées.

L'effet de la nature et du nombre des atomes d'halogène sur la stabilité du carbénoïde a été fréquemment signalée (1, 2), notre étude fait apparaître en outre, de façon remarquable l'effet stabilisant du groupe triméthylsilyle (comparer les stabilités de $KCHBr_2$ et $(CH_3)_3SiCBr_2K$, tableau II). Ce fait est à rapprocher sans doute de l'effet analogue rencontré dans les P-ylures siliciés (9).

Enfin, ce travail a permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des polyhalométhyltrialkylsilanes contenant des atomes de brome. Ce procédé présente un triple avantage sur les méthodes déjà décrites (10, 11) :

- conditions opératoires plus simples,
- synthèse en une étape avec formation "in situ" du carbénoïde à partir d'amidures métalliques (I) facilement accessibles, stables en présence d'oxygène et dans les solvants généralement utilisés dans ce type de réaction,
- préparation nécessitant une matière première de même condensation en atomes d'halogène ; la synthèse du bis(triméthylsilyl)dibromométhane par notre procédé (équation 1 b puis e) est particulièrement illustrative à cet égard.

Une étude de l'utilisation des amidures (I) dans les réactions de cyclopropanation est actuellement en cours et les résultats en seront publiés ultérieurement.

Références et remarques

- (1) T.Chivers, Organometal.Chem.Rev. 6, 1, (1970).
- (2) G.Kobrich, Angew.Chem.Intern.Ed.Engl. 6, 41, (1967).
- (3) B.Martel et E. Aly, J.Organometal.Chem. sous presse.
- (4) B.Martel et E.Aly, Compt.Rend. 269, 529, (1969).
- (5) B.Martel et E.Aly, Compt.Rend. 269, 552, (1969).
- (6) U.Burger et R. Huisgen, Tetrahedron Letters, 3049 (1970).
- (7) Signalons toutefois la formation d' α -iodométhyllithium par effet de sel : R.M.Magid, S.E.Wilson et J.G.Welch, Tetrahedron Letters, 4921 (1969).
- (8) B.Castro, Bull.Soc.Chim.France, 1533 (1967).
- (9) H.Schmidbaur et W.Malish, Angew.Chem.Intern.Ed.Engl. 8, 372, (1969).
- (10) D.Seyferth, R.L.Lambert Jr et E.M.Hanson, J.Organometal.Chem. 24, 647, (1970).
- (11) R.Von Nagel et G.Köbrich, Tetrahedron letters, 4693 (1970).