

Preliminary communication

Formation et stabilité des carbénoïdes monohalogénés β -éthers

R. Tarhouni

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, ZRIG 6029, route de Medenine, Gabes (Tunisie)

B. Kirschleger, et J. Villieras,

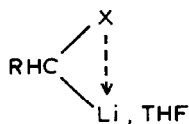
*Laboratoire de Synthèse Organique Sélective et Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques,
 Unité Associée au C.N.R.S. 475, 2, rue de la Houssinière, F-44072 Nantes Cedex 03 (France)*

(Reçu le 22 février 1988)

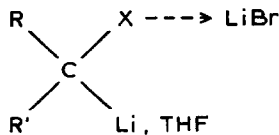
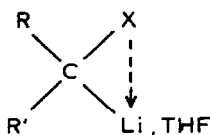
Abstract

The β -alkoxy monohalogenated carbenoids, $C_6H_5CH(OSiMe_3)CHXLi$, can be obtained by bromine–lithium exchange from the corresponding bromohaloether in the presence of *s*-butyllithium in a mixture of THF/ether/pentane at $-130^\circ C$. The stability of the carbenoid (α -elimination and β -elimination) is described and discussed.

Nous avons récemment proposé une méthode de préparation des monohaloalkyllithiums $RCHXLi$ à basse température ($-115^\circ C$) dans un mélange THF/éther/pentane [1]. Nous avons montré dans le cas où $R = H$ ou CH_3 que la stabilisation de ces carbénoïdes nécessitait la présence d'un équivalent de bromure de lithium, ce dernier devant vraisemblablement se coordonner à l'atome d'halogène X responsable des propriétés électrophiles et de l'instabilité thermique et éviter ainsi (ou tout au moins retarder) l' α -élimination:

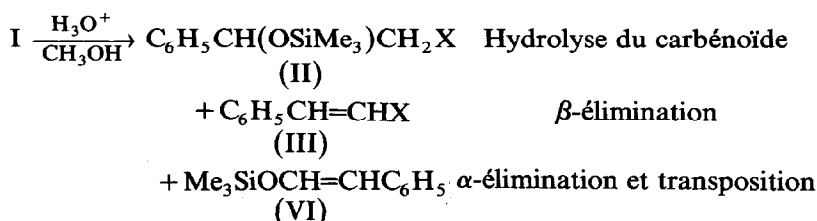
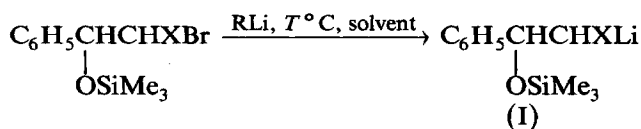


stable jusqu'à $-100^\circ C$, $X = Cl, Br$; $R = Alkyl, Si(Me)_3 \neq H, CH_3$; $R \neq Aryl$



instable à $-125^\circ C$, stable jusqu'à $-105^\circ C$; $R' = H, R = H, CH_3$; $R' = CH_3, R = CH_3$ [2,3,4]

Cette communication est relative à la préparation et à la stabilisation de carbénoïdes I porteurs d'une fonction éther éliminable en β et dont on peut attendre la formation des composés II, III et IV après hydrolyse à la température de formation $T^\circ\text{C}$ par une solution d'acide chlorhydrique en milieu méthanolique.



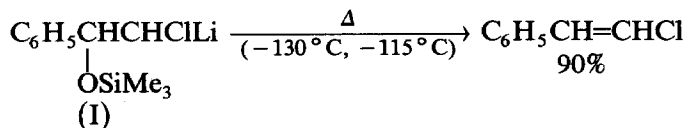
Ces organométalliques I sont accessibles par réaction d'échange brome-lithium à partir de l'éther dihalogéné correspondant [5,6] dans un mélange THF/éther/pentane à basse température en employant le butyllitium secondaire à -130°C , le butyllitium primaire ne permettant pas une réaction d'échange complète à une température suffisamment basse pour éviter les réactions d'élimination α et β conduisant respectivement aux composés III et IV. Par ailleurs on remarque que la réaction d'échange est pratiquement totale à -130°C après 4 h de contact. Elle permet l'isolement des éthers monobromés et monochlorés avec des rendements respectifs de 56 et 75% correspondant à l'hydrolyse de l'organométallique intermédiaire I. Cependant ces éthers monohalogénés sont accompagnés de produits secondaires dans des proportions importantes dans le cas du carbénoïde bromé qui conduit à la formation simultanée de bromooléfine III (β -élimination) et d'énoxysilane IV (α -élimination), ce dernier dans des proportions importantes (25%). A partir du carbénoïde chloré seul le chlorure vinylique est formé dans ces proportions importantes (16%). Il peut néanmoins être formé par simple réchauffement du

Tableau 1

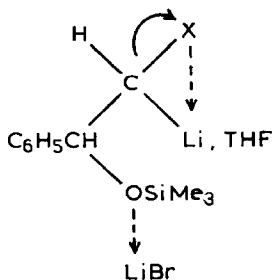
X	Conditions de formation de I	produits ^a d'élimination α -IV et β -III	produits ^a d'hydrolyse II de I (%)	produit ^a de départ récupéré (%)
Br	THF/éther/pentane n-BuLi, -115°C	β -III, 30% α -IV, 50%	0	20
Br	THF/éther/pentane s-BuLi, -115°C	β -III, 30% α -IV, 62%	0	8
Br	THF/éther/pentane s-BuLi, -130°C	β -III, 10% α -IV, 25%	56	9
Cl	THF/éther/pentane s-BuLi, -130°C	β -III, 16% α -IV, 0%	75	9

^a Dosage des produits de la réaction par chromatographie en phase gazeuse, RMN du proton; les composés ont été isolés au préalable et identifiés par les méthodes classiques (RMN ^1H , spectres de masse).

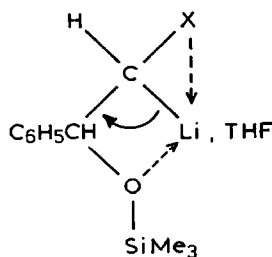
milieu réactionnel à -115°C (voir Tableau 1).



Cette étude révèle une fois de plus l'influence capitale de la nature de l'atome d'halogène sur la stabilité des carbénoïdes monohalégénés vis à vis de l'élimination α observée de façon prépondérante avec les carbénoïdes bromés alors que les analogues chlorés ne subissent qu'une β -élimination. Il faut noter dans ce cas l'absence totale de stabilisation par le bromure de lithium, ce dernier pouvant vraisemblablement se coordiner à l'atome d'oxygène de la fonction éther plus basique que l'halogène.



α -élimination



β -élimination

Il en résulte que le réactif I est particulièrement instable (décomposition totale dès -115°C) et difficilement utilisable en synthèse organique. Mais étant donné sa nature plurifonctionnelle ce synthon d'époxydes, de glycols s'avère particulièrement intéressant et nous poursuivons néanmoins l'étude de sa formation en faisant varier les substituants (C_6H_5 au cours de cette étude), et de sa réactivité (i) soit à l'état préformé, (ii) soit par réaction "in situ" avec divers électrophiles à température plus élevée. L'influence de la taille des groupements sur la nature de l'élimination sera enfin étudiée afin de généraliser éventuellement les résultats observés avec les analogues dihalogénés [7].

References

- 1 R. Tarhouni, B. Kirschleger, M. Rambaud, J. Villieras, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 835.
J. Villieras, R. Tarhouni, B. Kirschleger, M. Rambaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1985) 825.
- 2 R. Tarhouni, B. Kirschleger, J. Villieras, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C1.
- 3 J. Villieras, M. Rambaud, B. Kirschleger, R. Tarhouni, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C31.
- 4 J. Villieras, M. Rambaud, R. Tarhouni, B. Kirschleger, *Synthesis*, (1981) 28; J. Villieras, M. Rambaud, B. Kirschleger, R. Tarhouni, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1985) 837; J. Villieras, B. Kirschleger, R. Tarhouni, M. Rambaud, *ibid.*, (1986) 470.
- 5 J. Villieras, C. Bacquet, J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1797.
- 6 P. Entmayer, G. Kobrich, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2175.
- 7 J. Villieras, C. Bacquet, J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 355.