

197. Les pseudonitrosites en chimie organosilicique

par Henri Jolibois, André Doucet et Roger Perrot

Laboratoire de Chimie Générale
Faculté des Sciences - 32, rue Mégevand, F-25030, Besançon

(28. 11. 74)

Summary. The reaction of dinitrogen trioxide with seven silanes containing an ethylenic chain, lead to pseudonitrosites.

La réaction de l'oxyde d'azote(III) avec les oléfines a intéressé de nombreux chercheurs [1] et surtout *Wieland* [2], le premier à introduire le terme de pseudonitrosite pour désigner les composés nitrositrés bimoléculaires. L'oxyde d'azote(III) est actuellement l'objet de recherches dans notre laboratoire [3] sur les oléfines thiophéniques, sur les homologues de l'indène, sur les di- et triarylalcènes et en série styrolénique. L'un de nous [4] ayant travaillé plus particulièrement sur les silanes à chaîne éthylénique et à leur réaction avec le chlorure de nitrosyle, il nous a semblé utile d'étudier l'addition de l'oxyde d'azote(III) sur ces composés. Avant nous *Burkhard* a cité quelques pseudonitrosites d'allyl- et de vinylsilanes formés au moyen de monoxyde d'azote [5].

Levy & Scaife en 1946 [6] sont les premiers à envisager un mécanisme ionique pour l'addition de N_2O_3 . *Ingold et al.* [7] envisagent la dissociation de l'oxyde d'azote(III) selon le schéma



Le mécanisme ionique fut mis en doute par de nombreux chercheurs et en 1955 *Shechter* [8] suggère un mécanisme radicalaire pour l'addition de l'oxyde d'azote(III) normalement dissocié en NO et NO_2 , porteurs chacun d'un électron non apparié. Quel que soit le mécanisme envisagé, la conclusion est la même quant au sens de l'addition de N_2O_3 sur nos silanes.

Levy & Scaife ont remarqué que le groupement nitro est attaché à l'atome de carbone le plus hydrogéné. Cette constatation a été faite aussi dans notre laboratoire [3] et par nous même [9]. L'étude spectrale infrarouge de nos pseudonitrosites montre que l'on a affaire à des dimères. On trouve en effet la bande d'absorption relative à la vibration d'élongation $\nu(NO)$ dans la région 1200-1300 cm^{-1} caractéristique des dimères et non dans la région 1500-1600 cm^{-1} caractéristique des dérivés nitrosés monomères [10] [11].

Les silanes à chaîne éthylénique appartiennent à des types différents. Ils possèdent les groupements styryle, allyle, cinnamyle, cinnamyloxy, α -méthylcinnamyle, α -méthylcinnamyloxy¹⁾. Les structures des pseudonitrosites groupés dans le tableau page 1802 s'accordent avec les deux mécanismes proposés. Pour cela, nous avons fait appel aux données de la littérature donnant le sens de la polarisation de la double liaison dans le silane à chaîne éthylénique [14] [4] [9] [15]. Ces structures ont été confirmées par l'obtention d'une nitro-oléfine et de l'amine correspondante [9]. La

¹⁾ Certains d'entre eux sont déjà connus [12-14].

Tableau

Pseudonitrosites dimères	Rdt.	F. [°C]	$\nu(\text{NO})$ cm^{-1}	$\nu^s(\text{NO}_2)$ cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ ((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}-\text{NO})_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	37%	129-130° (déc.)	1195	1360 ou 1380	1540
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ ((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NO})_2 \end{array}$	21%	126-127° (déc.)	1200	1380	1570
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ ((\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NO})_2 \end{array}$	32%	130-131° (déc.)	1195	1385	1560
$\begin{array}{c} \text{NO}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ ((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NO})_2 \end{array}$	23%	125-126° (déc.)	1230	1380	1560
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ ((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO})_2 \\ \\ \text{NO}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	25%	103-104° (déc.)	1200	1360 ou 1380	1560
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ ((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{NO})_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	30%	120-121° (déc.)	1240	1380	1550
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ ((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO})_2 \\ \\ \text{NO}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	27%	103-104° (déc.)	1240	1380	1550

structure des pseudonitrosites de l' α -méthylcinnamyloxytriméthylsilane et de l' α -méthylcinnamyltriméthylsilane n'a pu être précisée par voie chimique. Elle a été vérifiée par analyse spectrale infrarouge. Les nombres d'onde des bandes correspondant aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements nitro sont différents selon que ces groupements sont portés par des atomes de carbone primaires, secondaires ou tertiaires. Ces nombres d'onde sont:

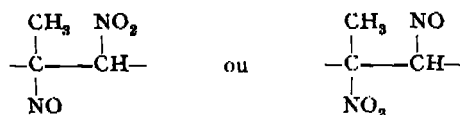
NO_2 primaire et secondaire

$$\nu_s = 1360-1380 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_{\text{as}} = 1545-1565 \text{ cm}^{-1}$$

NO_2 tertiaire

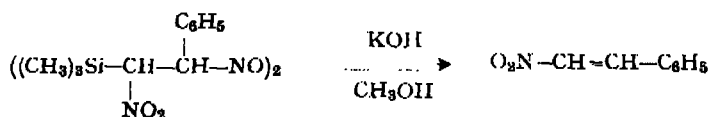
$$\nu_s = 1340-1360 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_{\text{as}} = 1530-1545 \text{ cm}^{-1}$$

Les pseudonitrosites considérés pourraient avoir deux structures possibles:



Les spectres infrarouge des deux composés présentent les bandes correspondant aux vibrations d'élongation $\nu_s(\text{NO}_2) = 1380 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{as}(\text{NO}_2) = 1550 \text{ cm}^{-1}$. Ceci nous a permis de conclure que le groupement nitro est porté par l'atome de carbone secondaire et de vérifier ainsi la structure proposée.

Les essais de conversion en oximes de quelques pseudonitrosites par chauffage dans l'éthanol selon [2] n'ont donné que des huiles qui n'ont pu être identifiées. Tous les composés d'addition de l'oxyde d'azote(III) sur nos silanes à chaîne éthylénique ont été en outre soumis à l'action de la potasse caustique méthanolique suivie d'un entraînement à la vapeur selon [2] en vue d'obtenir, comme *Wieland*, des nitrooléfines. Dans ces oléfines nitrées, le groupement nitro occupe la même place que dans le pseudonitrosite. Ce type de réaction nous a intéressés tout particulièrement, car l'étude de la nitrooléfine éventuellement formée nous permettait de vérifier la structure du pseudonitrosite. Un seul dérivé nitré éthylénique a été obtenu dans le cas du pseudonitrosite de l' ω -styryltriméthylsilane



Cette nitrooléfine a confirmé la structure attribuée au pseudonitrosite. Plusieurs tentatives de formation de nitrooléfines par chauffage des composés nitrosonitrés avec la cyclohexylamine dans le benzène n'ont conduit qu'à des huiles que l'on n'a pas réussi à caractériser. Il faut noter que par cristallisation du pseudonitrosite de l' ω -styryltriméthylsilane dans l'éthanol on obtient aussi l' ω -nitrostyrolène. Les résidus des préparations de pseudonitrosites se décomposent violemment par distillation. Par contre, en distillant les produits provenant de l'entraînement à la vapeur de ces résidus dans le cas des silanes à chaîne styrolénique on a obtenu dans tous les cas du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque. La présence de ces deux composés peut s'expliquer par une coupure oxydante de la double liaison au cours de l'addition de N_2O_3 .

Partie expérimentale

Les spectres IR. ont été enregistrés à l'aide d'un appareil *Beckman* IR. 9. Les points de fusion non corrigés ont été pris en tube capillaire. Pour préparer les pseudonitrosites nous avons mis en œuvre diverses méthodes: a) celle de *Wieland* [2] b) celle de *Klamann et al.* [16] c) celle de *Bonetti* [17] d) celle de *Burkhard* [5] utilisant le monoxyde d'azote contenant 2% en poids au maximum de dioxyde d'azote. La méthode utilisée de préférence est celle de *Klamann* consistant à faire arriver simultanément NO et de l'air enrichi en oxygène dans le mélange de silane, d'éther anhydre et d'hexane; la température étant comprise entre -60° et $+20^\circ$. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque l'on opère au voisinage de la température ordinaire. Les dosages du silicium ont été fait en oxydant la matière à doser par l'acide sulfurique concentré en présence d'une goutte de mercure. Les analyses (C, H, N) ont été faites au *C.N.R.S. Thiais*.

Les pseudonitrosites sont difficiles à isoler à l'état pur. Ils ne peuvent être cristallisés dans un solvant. Certains d'entre eux s'altèrent à la température ordinaire.

a) *Pseudonitrosite de l'allyltriméthylsilane* [9].

$C_8H_{14}N_2O_3Si$	Calc.	C 37,89	H 7,36	N 14,73	Si 14,73%
(190)	Tr.	„ 37,94	„ 7,42	„ 14,85	„ 14,90%

b) *Pseudonitrosite de l'allylbenzylidiméthylsilane* [18].

$C_{12}H_{18}N_2O_3Si$	Calc.	C 54,13	H 6,76	N 10,52	Si 10,52%
(266)	Tr.	„ 54,23	„ 6,68	„ 10,74	„ 10,59%

c) *Pseudonitrosite du cinnamyltriméthylsilane* [18].

$C_{12}H_{18}N_2O_3Si$	Calc.	C 54,13	H 6,76	N 10,52	Si 10,52%
(266)	Tr.	„ 53,90	„ 6,61	„ 9,49	„ 10,26%

d) *Pseudonitrosite du cinnamylxytriméthylsilane* [18].

$C_{12}H_{18}N_2O_4Si$	Calc.	C 51,06	H 6,38	N 9,93	Si 9,93%
(282)	Tr.	„ 51,75	„ 6,55	„ 10,18	„ 9,61%

Nous avons réussi à isoler aussi les pseudonitrosites de l' ω -styriltriméthylsilane, de l' α -méthylcinnamyltriméthylsilane et de l' α -méthylcinnamylxytriméthylsilane légèrement souillés d'impuretés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *P. Tonnies*, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1511 (1878); 13, 1845 (1880); 20, 2982 (1887); *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. 241, 315 (1887); *N. J. Demjanov*, Annales de l'institut agronomique de Moscou 4, 155 (1898); *A. Angeli*, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3994 (1891); *J. Schmidt*, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2323 (1902); *E. A. Chilov*, Chem. Zbl. II, 2524 (1930); *M. Dennstedt & C. Ahrens*, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1331 (1895).
- [2] *H. Wieland*, Liebigs Ann. Chem. 329, 225 (1903); 424, 75 (1921). Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2558 (1903); 54, 1770 (1921).
- [3] *J. C. Biechler*, Thèse Université Besançon 1969; *M. Colette*, Thèse Sciences Besançon 1971; *J. M. Louys*, Thèse de Spécialité Besançon 1971; *J. Thuillon*, Thèse Sciences Besançon 1973.
- [4] *A. Doucet*, Thèse Sciences Besançon 1969.
- [5] *C. A. Burkhard*, U.S.P. 2756, 246, 1956.
- [6] *N. Levy & C. W. Scaife*, J. chem. Soc. 1946, 1093-1104; *N. Levy, C. W. Scaife & A. E. Wilder-Smith*, J. chem. Soc. 1948, 52; *N. Levy, H. Baldock & C. W. Scaife*, J. chem. Soc. 1949, 2627.
- [7] *C. K. Ingold & E. H. Ingold*, Nature 149, 743 (1947).
- [8] *H. Shechter & F. Conrad*, J. Amer. chem. Soc. 75, 5610 (1953); *H. Shechter & D. E. Ley*, Chemistry & Ind. 1955, 535.
- [9] *H. Jolibois*, Thèse de spécialité. Besançon 1974.
- [10] *W. Lütke*, Z. Elektrochem. 61, 976 (1957).
- [11] *P. Tarte*, Bull. Soc. chim. belges, 63, 525 (1954).
- [12] *A. D. Petrov & V. F. Mironov*, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. chem. Sci. 1952, 591.
- [13] *W. Gerrard & K. D. Kilburn*, J. chem. Soc. 1956, 1536.
- [14] *L. H. Sommer, D. L. Bailey, C. E. Buck, T. S. Bye, F. S. Evans & F. C. Whitmore*, J. amer. chem. Soc. 76, 1613 (1954).
- [15] *V. Bazant, V. Chvalovsky & J. Rathousky*, Organosilicon compounds, Tome 1, p. 24. Academic Press, New York 1965.
- [16] *D. Klamann, W. Koser, P. Weyerstahl & M. Fligge*, Chem. Ber. 98, 1831 (1965).
- [17] *G. A. Bonetti, C. B. Desavigny, C. Michalski & P. Rosenthal*, J. org. Chemistry, 33, 237 (1968).
- [18] *H. Jolibois, A. Doucet & R. Perrot*, Communication section Dijon-Besançon. L'Actualité Chimique n° 4, 76, 1974.