

NOUVELLES MÉTHODES DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES IX. Silylation d'amides aromatiques

PAUL BOURGEOIS, RAYMOND CALAS, NORBERT DUFFAUT ET JACQUES DUNOGUES

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 - Talence (France)

(Reçu le 8 avril 1971)

SUMMARY

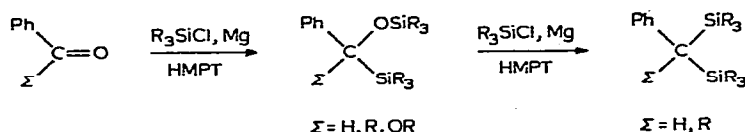
Trimethylchlorosilane and magnesium reacts with *N*-mono- or dialkylated aromatic amides in the presence of basic solvents such as HMPA, TMU and THF, to yield secondary or tertiary *C*-silylated amines in which silyl groups are placed either on the carbon atom of the former carbonyl group or on the *para* position of the benzene ring. Two mechanisms are proposed as an explanation of the preceding results.

RÉSUMÉ

Le triméthylchlorosilane et le magnésium en présence de solvants basiques tels que le HMPT, la TMU, le THF, réagissent sur les amides aromatiques *N*-mono ou dialkylées en donnant des amines secondaires ou tertiaires *C*-siliciées dans lesquels les groupements siliciés se trouvent : soit sur l'atome de carbone de la fonction amide initiale, soit en position *para* sur le noyau aromatique. Deux mécanismes permettant d'interpréter ces réactions sont proposés.

I. INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs, nous avons montré qu'il était possible de réaliser une *C*-silylation de dérivés carbonylés : aldéhydes¹, cétones², esters³, au moyen de trialkylchlorosilanes et de magnésium, la réaction ayant lieu en présence d'un solvant basique : l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Ce type de réaction constitue de nouvelles méthodes de création de la liaison Si-C.



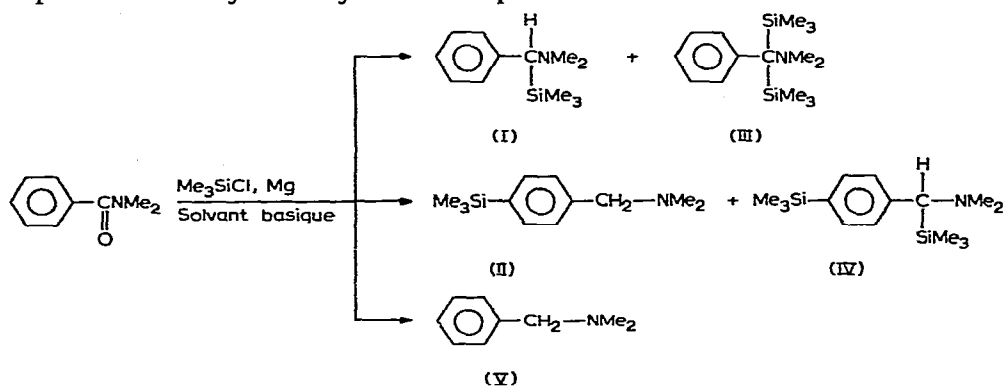
Nous avons étendu cette réaction au cas des amides aromatiques *N*-mono ou disubstituées par des groupements aliphatiques. Comme chlorosilane nous utilisons

le triméthylchlorosilane (Me_3SiCl) et comme solvant le HMPT mais également la tétraméthylurée (TMU) et le tétrahydrofurane (THF).

II. RESULTATS

1. *N,N*-Diméthylbenzamide

Par simple mélange des réactifs, nous observons une réaction exothermique qui conduit, après hydrolyse, à des amines tertiaires mono ou disiliciées qui peuvent être considérées comme résultant de la substitution de l'oxygène du carbonyle par un groupe Me_3Si et un atome d'hydrogène, ou par deux groupes Me_3Si . Chacun de ces composés est accompagné d'un isomère qui correspond à la fixation du groupement SiMe_3 sur la position *para* du noyau benzénique. On note également la formation de petite quantité de benzyldiméthylamine. L'équation de la réaction est la suivante :



Les proportions de ces différentes amines varient avec la nature du solvant utilisé. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. On remarque que le rendement global varie suivant le solvant, ainsi que les proportions des divers produits.

TABLEAU 1

PRODUITS OBTENUS EN FONCTION DU SOLVANT

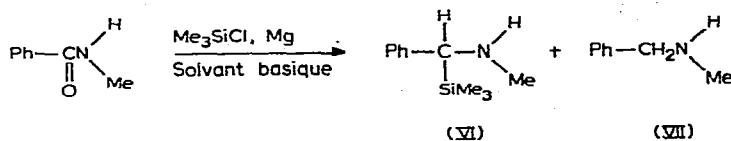
Solvant	Amines siliciées (%)				
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
HMPT	16	18	32	9	2
TMU	17	17	10	15	3
THF	30	5	7	17	2

Nous avons identifié et déterminé la structure de ces composés par les techniques physicochimiques : IR, RMN, spectrométrie de masse, ainsi que par leur analyse élémentaire. Mis à part II qui avait été seulement signalé⁴, aucun des autres composés siliciés n'étaient connus.

2. Silylation du *N*-méthylbenzamide

Dans les mêmes conditions, le produit prépondérant est une amine secondaire

monosiliciée (VI) qui à notre connaissance n'était pas décrite. Nous avons également mis en évidence le dérivé de réduction de l'amide: la benzylméthylamine(VII). Les proportions de l'amine par rapport au dérivé silicié sont ici plus importantes que dans le cas de l'amide *N,N*-diméthylée.



Les rendements de ces deux dérivés sont les suivants :

dans HMPT : (VI) 41%, (VII) 16%
 dans THF : (VI) 42%, (VII) 17%

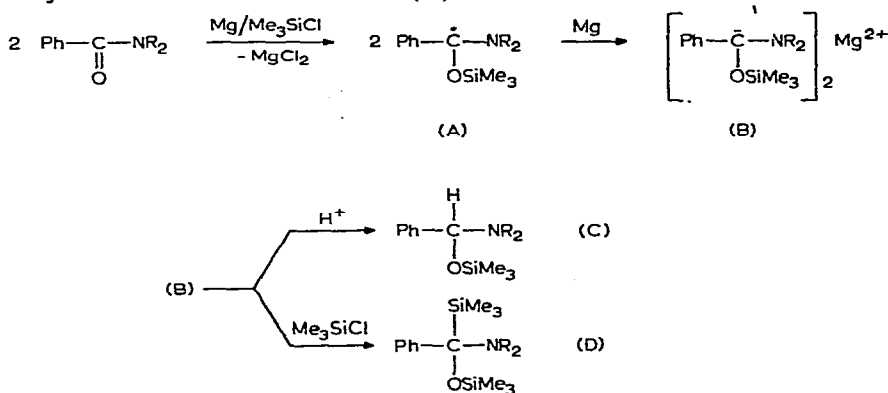
3. Cas du *N*-tert-butylbenzamide

Avec cette amide encombrée, le produit prépondérant est la benzyl-tert-butylamine (Rdt. 40%). Plusieurs autres produits siliciés ou non se forment mais, étant donné leurs faibles proportions, ils n'ont pu être identifiés jusqu'à maintenant.

III. DISCUSSION

Afin d'interpréter les résultats de l'action des amides aromatiques sur le système triméthylchlorosilane/magnésium, nous nous appuyerons sur les mécanismes proposés dans le cas des cétones².

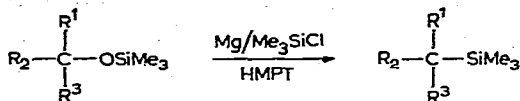
1. Tout d'abord, on peut envisager à partir du Mg et du solvant, la formation d'un ion radical (A) qui réagirait sur le triméthylchlorosilane pour donner l'anion (B). Celui-ci pourrait lui-même : soit fixer un proton pour donner (C), soit réagir sur le triméthylchlorosilane et conduire à (D).



2. Les dérivés (C) et (D) qui sont des *gem*-aminoalcoxysilanes n'ont pas été isolés dans nos conditions expérimentales. Comme de nombreux dérivés géminés, il est vraisemblable qu'ils ne sont pas stables et qu'ils réagissent sur le système Me₃SiCl/Mg pour donner les amines C-siliciées effectivement obtenus.

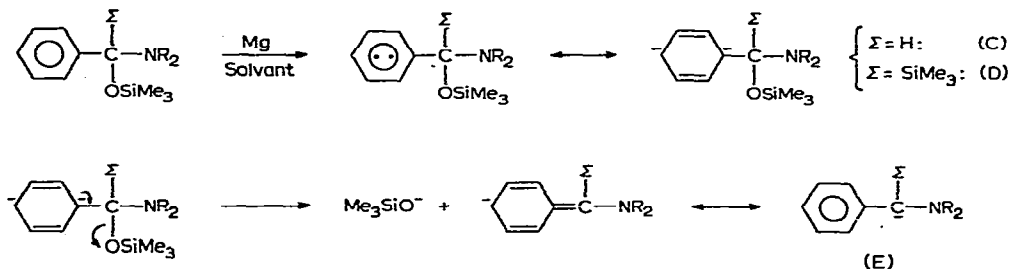
Nous avons déjà en effet observé le passage de la liaison C-O-Si à la liaison

C-Si lors des réactions entre certains alcoxy-silanes et le triméthylchlorosilane en présence de magnésium et d'HMPT^{1,5}.



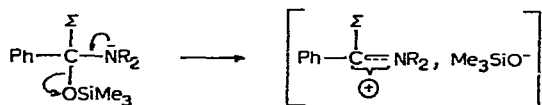
Dans le cas des dérivés (C) et (D), la réduction ou la silylation de la fonction alcoxy-silane pourraient être interprétées à partir des mécanismes *a* ou *b*.

Le mécanisme *a* est basé sur celui proposé par Cuvigny et Normant⁶ pour expliquer la réduction des éthers-oxydes par le système métal-alcalin/HMPT. Ainsi on pourrait envisager une attaque du système Mg/solvant basique sur le noyau aromatique de (C) ou de (D) qui conduirait à un dianion; celui-ci donnerait un anion triméthylsiloxy et un anion benzylique (E):

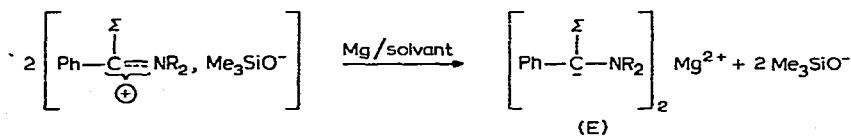


(Me_3SiO^- en présence de Mg donne avec Me_3SiCl , de l'hexaméthyl-disiloxane et du chlorure de magnésium.)

Le mécanisme *b*, qui paraît être plus vraisemblable dans ce cas particulier, étant donné la facilité de substitution d'un groupe $OSiMe_3$ par un groupe $SiMe_3$, ferait intervenir la formation d'un ion imonium par suite de la délocalisation du doublet libre de l'azote, ce qui aurait pour effet de favoriser le départ du groupe siloxylé:

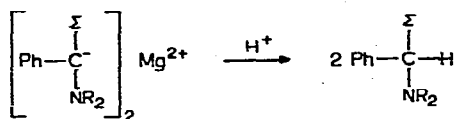


Sur cet intermédiaire, on peut envisager une attaque par le système Mg/solvant ce qui conduirait à un dérivé magnésien représenté par exemple par (E), l'ion Me_3SiO^- réagissant sur le magnésium et le triméthylchlorosilane comme expliqué ci-dessus:



L'anion (E) formé au cours de l'une ou l'autre de ces réactions peut subir trois évolutions et donner les différentes amines siliciées obtenues:

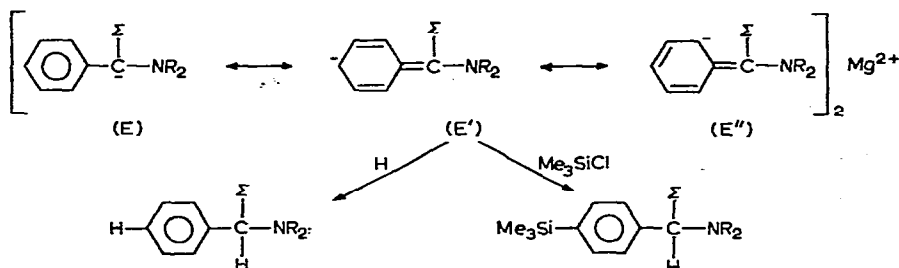
(a). Protonation

 $\Sigma = \text{H}$: amine non siliciée $\Sigma = \text{SiMe}_3$: amine siliciée de type (I) ou (VI)

(b). Action du triméthylchlorosilane

 $\Sigma = \text{H}$: amine siliciée, type (I) $\Sigma = \text{SiMe}_3$: amine siliciée type (III)

(c). Possibilité de délocalisation de la charge négative dans le composé E [formules limites (E') et (E''), (E') étant favorisé pour des raisons stériques], puis protonation ou silylation du nouvel anion ainsi formé.

 $\Sigma = \text{H}$: amine non siliciée $\Sigma = \text{SiMe}_3$: dérivé silicié de type (I) $\Sigma = \text{H}$: dérivé (II) $\Sigma = \text{SiMe}_3$: dérivé (IV)

3. Avec les amides monosubstituées, la proportion d'amines secondaires non siliciées augmente et peut même devenir prépondérante (cas du dérivé tert-butylé). Ce résultat peut s'interpréter si l'on envisage la formation initiale d'une amide *N*-triméthylsiliciée. À partir de ce dernier, les dérivés intermédiaires proposés précédemment, du fait de l'encombrement du groupement SiMe_3 , évolueraient surtout vers la protonation.

IV. PARTIE EXPÉRIMENTALE

N,N-diméthylbenzamide

Dans un ballon à trois tubulures, nous introduisons : 10 g (0.4 at. g) de magnésium en poudre, 76 g (0.7 mole) de triméthylchlorosilane et 50 cm³ de HMPT. Au moyen d'une ampoule à brome, nous introduisons 30 g (0.2 mole) de *N,N*-diméthylbenzamide en solution dans 100 cm³ de HMPT. La réaction est exothermique, nous la maintenons à 60–70° en refroidissant à l'aide d'un bain d'eau. Après addition, nous chauffons 12 h à 80–90°. Nous versons le mélange réactionnel dans une solution d'eau chlorhydrique à 10% puis nous extrayons à l'éther. La partie étherée contient de l'hexaméthyldisiloxane et 5 g de produits lourds qui n'ont pas été identifiés. La

partie aqueuse qui renferme les dérivés aminés sous forme de chlorhydrate est traitée par NH_4OH puis nous extrayons les dérivés aminés libres par lavages successifs à l'éther.

Par distillation nous isolons tout d'abord l'amine non siliciée (V), 0,8 g (Rdt. 2%), puis respectivement un mélange de (I) et (II), 14 g (Rdt. global 34%), Éb. 130–132°/25 mm, qui sont obtenus à l'état pur par chromatographie préparative, et un mélange de (III) et (IV), 23 g (Rdt. global 41%), Éb. 105–120°/3 mm, séparés également par chromatographie préparative.

Avec la TMU et le THF, le processus expérimental est le même, les proportions des amines siliciées ont été indiquées précédemment. Les caractéristiques de ces amines siliciées sont reportées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2
CARACTERISTIQUES DES AMINES SILICIÉES *N,N*-DIMÉTHYLÉES

No.	Const. phys.	Analyse, trouvé (calc.) (%)			
		C	H	N	Si
(I) ^a	Éb. 130°/25 mm	69.46	9.99	6.90	13.29
	n_D^{20} 1.5038	(69.81)	(10.01)	(6.76)	(13.50)
	d_4^{20} 0.905				
(II) ^b	Éb. 132°/25 mm	69.83	10.01	6.79	13.31
	n_D^{20} 1.5034	(69.81)	(10.01)	(6.76)	(13.50)
	d_4^{20} 0.906				
(III)	F. 98–99°	64.53	10.37	5.04	20.12
(IV)	Éb. 105–107°/3 mm	64.05	10.24	5.10	20.10
	n_D^{20} 1.5005	(64.51)	(10.39)	(5.02)	(20.07)
	d_4^{20} 0.909				(20.10)

^a Picrate de (I): F. 154°, N trouvé 12.93% (calc. 12.84%). ^b Picrate de (II): F. 133°, N trouvé 12.76% (calc. 12.84%).

N-méthylbenzamide

Le processus expérimental est le même. À partir de 13.5 g (0.1 mole) de PhCONHMe, 7.5 g (0.3 at. g) de Mg, 50 g (0.3 mole + excès) de Me_3SiCl et 100 cm^3 de HMPT, nous obtenons 2 g (Rdt. 16%) de PhCH_2NHMe ; puis 8 g (Rdt. 41%) de $\text{PhCH}(\text{SiMe}_3)\text{NHMe}$, Éb. 119–120°/25 mm, n_D^{20} 1.5070; d_4^{20} 0.916. (Trouvé: C, 68.31; H, 10.05; N, 7.66; Si, 14.76. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NSi}$ calc.: C, 68.91; H, 9.84; N, 7.25; Si, 14.50 %.)

Avec le THF, le processus expérimental est identique et les rendements sont à peu près du même ordre.

N-tert-butylbenzamide

Même mode opératoire: PhCONH-t-Bu: 17.7 g (0.1 mole); Mg: 7.5 g, 0.3 at. g; Me_3SiCl : 50 g (0.3 mole + excès); HMPT: 150 cm^3 ; nous obtenons 6.5 g (Rdt. 40%) de $\text{PhCH}_2\text{NH-t-Bu}$, Éb. 125–129°/25 mm.

CONCLUSION

Le système Me_3SiCl , Mg, solvant basique qui s'est déjà révélé être un excellent agent de silylation des aldéhydes, cétones, esters réagit également sur les amides aro-

matiques *N*-alkylées selon des réactions de réduction accompagnées d'une silylation du carbonyle de la fonction amide.

Nous avons donc une nouvelle méthode de création de la liaison Si-C qui permet la synthèse d'amine siliciée soit sur le carbone benzylique, soit sur le noyau aromatique.

Du point de vue du résultat, ce passage d'une fonction amide en fonction amine par le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}$ présente une analogie avec les réactions des organomagnésiens sur certaines amides.

Nous verrons ultérieurement que des résultats différents sont obtenus avec les amides aromatiques *N*-arylées et les amides α -éthyléniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS, J. DUNOGUES, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 22.
- 2 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 412.
- 3 J.-P. PICARD, R. CALAS, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 4 J. F. R. JAGGARD ET A. D. PIDCOCK, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 324.
- 5 N. DUFFAUT, C. BIRAN, J. DUNOGUES ET R. CALAS, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C51.
- 6 T. CUVIGNY ET H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1966) 3344.

J. Organometal. Chem., 32 (1971) 79-85