

NOUVELLES MÉTHODES DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES XI. ESSAIS DE SILYLATION DE NITRILES α -ÉTHYLÉNIQUES

MOHAMMED BOLOURTCHIAN*, RAYMOND CALAS, JACQUES DUNOQUÈS ET NORBERT DUFFAUT

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 24 juin 1971)

SUMMARY

In the presence of magnesium and with a basic solvent such as hexamethylphosphoric triamide, trimethylchlorosilane reacts with cinnamitrile and leads to the 1,2-addition compound with respect to the nitrile group. 1,2-Bis(dimethylchlorosilyl)ethane gives a similar disilylation. By reaction with methylmagnesium iodide and after hydrolysis, 3-phenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)propionitrile (I) gives 1-phenyl-1-(trimethylsilyl)-3-butanone which may be obtained by silylation of benzylideneacetone according to the same process. In presence of aluminium chloride, (I) is converted quantitatively in 3-phenyl-3-(trimethylsilyl)propionitrile. In similar conditions, crotonitrile leads to a reductive duplication without Si-C bonding synthesis. A mechanism is proposed for these reactions.

RÉSUMÉ

En présence de magnésium et au sein d'un solvant basique tel que l'hexaméthylphosphorotriamide, le triméthylchlorosilane réagit sur le cinnamitrile en conduisant au dérivé d'addition de deux groupes triméthylsilyles tout en respectant la fonction nitrile. Le bis(diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane donne une disilylation résultant d'une addition du même type. Par action de l'iodure de méthylmagnésium et après hydrolyse, le phényl-3 bis(triméthylsilyl)-2,3 propionitrile (I) conduit après hydrolyse à la phényl-1 triméthylsilyl-1 butanone-3 qui peut être directement obtenue par silylation de la benzalacétone selon le même processus. Par action de l'acide acétique en présence de chlorure d'aluminium, (I) se transforme quantitativement en phényl-3 triméthylsilyl-3 propionitrile. Nous proposons une interprétation de ces diverses réactions.

I. INTRODUCTION

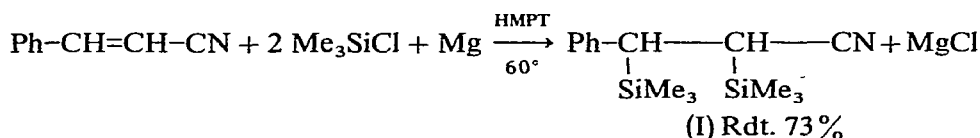
Au cours de travaux antérieurs nous avons mis au point une nouvelle méthode

* Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Tâbriz (Iran) (Section Chimie Organique).

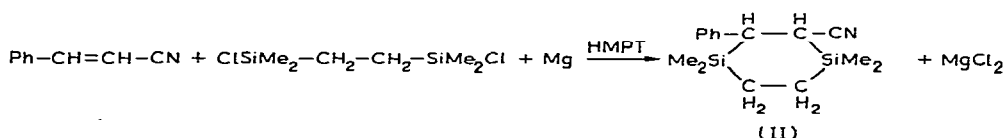
de création de la liaison Si-C à partir de chlorosilanes et de différents systèmes conjugués en présence de magnésium. Si, par conjugaison avec un groupe aromatique, les hydrocarbures non saturés^{1,2}, les aldéhydes et les cétones^{3,4}, les esters⁵ donnent une addition de groupes silyles en 1,2 à la fonction envisagée, la réaction est plus complexe avec les cétones aromatiques encombrées⁶, les nitriles⁷ et les amides aromatiques⁸, et la disilylation s'effectue en 1,4 avec les diènes conjugués⁹ et certains aldéhydes¹⁰, cétones^{10,11} et esters α -éthyléniques¹². Nous avons complété notre étude par l'application de notre méthode aux nitriles éthyléniques.

II. RESULTATS

En présence de magnésium et dans un solvant basique tel que l'hexaméthylphosphorotriamide, le triméthylchlorosilane réagit avec le cinnamonitrile selon l'équation :

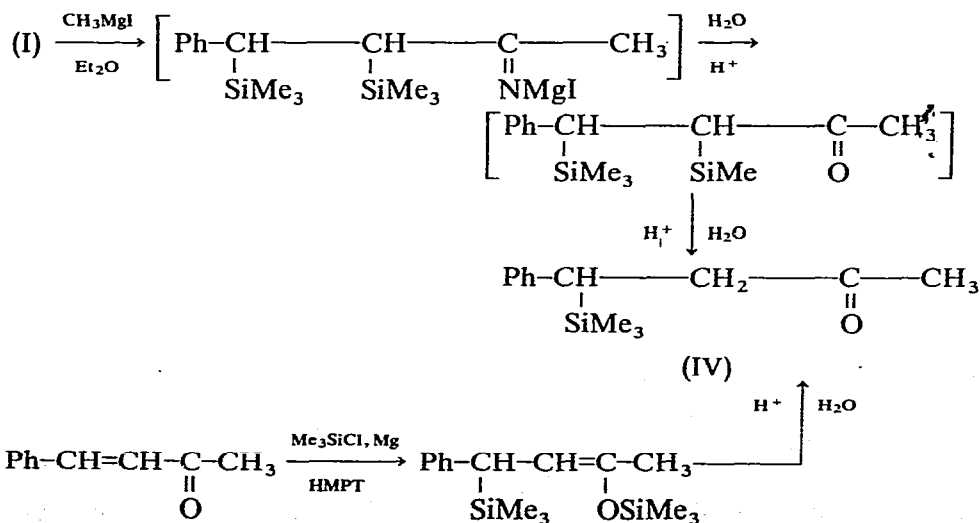


Le bis(diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane réagit selon le même processus :

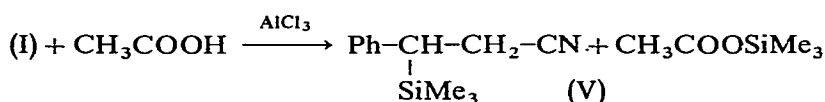


La stéréochimie des composés (I) et (II) n'a pas été étudiée.

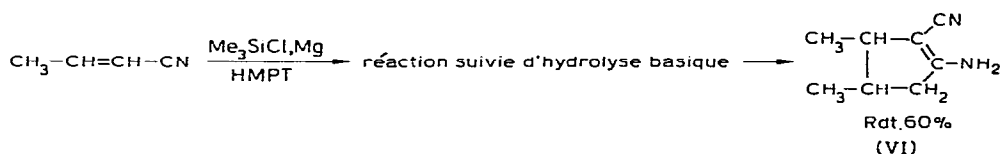
Le composé (I) réagit sur l'iodure de méthylmagnésium pour conduire, après hydrolyse à une cétone monosiliée en β du groupe $>\text{C}=\text{O}$, qui peut elle-même être obtenue par silylation, selon notre méthode, de la benzalacétone¹⁰ :



De plus (I) subit une scission Si-C en α du groupement nitrile par chauffage au reflux de l'acide acétique en présence de chlorure d'aluminium :



Par contre, le crotononitrile (*cis* ou *trans*) ne réagit pas comme le cinnamionitrile mais donne une réaction de duplication réductrice :



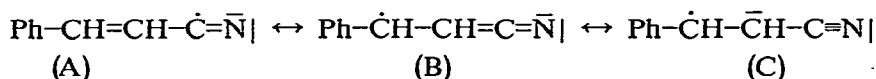
La réaction de duplication réductrice qui s'effectue donne un mélange en parties égales des isomères *cis* et *trans* de (VI).

III. DISCUSSION

(i). Il peut paraître surprenant que les composés carbonylés α -éthyléniques donnent une disilylation en 1,4 alors que le cinnamionitrile donne une disilylation en 1,2. Ce résultat est à comparer à l'addition des hydrogénéosilanes aux composés carbonylés et aux nitriles α -éthyléniques: si l'addition des hydrogénéosilanes aux composés carbonylés α -éthyléniques est facile en position 1,4, elle s'effectue toujours en 1,2 sur la double liaison éthylénique dans le cas des nitriles α -éthyléniques.

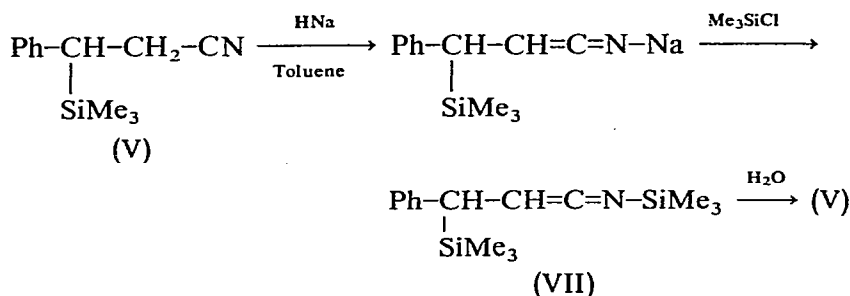
Il est possible d'envisager un mécanisme se rapprochant de celui proposé pour les nitriles aromatiques⁷ ou les cétones α -éthyléniques¹¹.

En présence de magnésium, il y aurait formation d'un ion radical stabilisé par conjugaison:



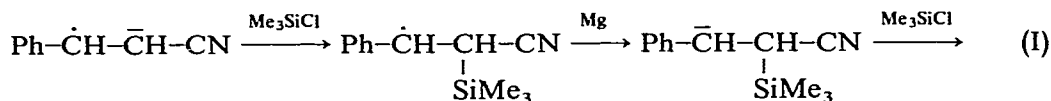
Il est permis de penser que les structures (B) et (C), où le radical est benzylique, sont favorisées.

Avec (B) l'interprétation suivante pourrait être proposée: addition 1,4 de deux groupes SiMe₃ donnant Ph-CH(SiMe₃)-CH=C=N-SiMe₃ et migration du groupe SiMe₃ lié à l'azote au cours de l'hydrolyse pour donner (I). Ceci serait à rapprocher des résultats de Prober¹³ obtenus lors de l'action de Me₃SiCl/Na sur l'acétonitrile dans l'éther: Prober obtient un mélange renfermant Me₃Si-CH=C=N-SiMe₃ qui, à l'hydrolyse, se transforme en (Me₃Si)₂CH-CN. Toutefois il semble que ce mécanisme puisse être rejeté: en effet, nous avons synthétisé et hydrolysé le composé disilicié en 1,4 selon le schéma suivant:



Nous n'avons pas noté la formation de (I) ni avant ni après hydrolyse, mais celle-ci redonne partiellement (V)*. De plus, les conditions opératoires n'étant pas les mêmes que lors de la préparation de (I), il est difficile de rejeter l'addition 1,4 d'une manière absolue. Toutefois (VII) ne semblant pas se transformer en (I), il semble qu'un mécanisme de disilylation en 1,4 suivie d'isomérisation n'explique pas nos résultats.

À partir de (C) une interprétation supposant une double silylation en 1,2 selon un processus que nous avons déjà envisagé^{6,7,10,11} peut être proposée :



Ce processus est en accord avec les résultats expérimentaux.

Une interprétation analogue peut être envisagée dans la synthèse de (II).

(ii). Dans le cas du crotononitrile, on peut proposer une duplication radicalaire conduisant à la création du motif $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$, l'autre stade de la cyclisation étant déjà connu¹⁴.

Lors de l'action de CH_3MgI sur (I) il est normal qu'à l'hydrolyse acide le groupe SiMe_3 en α du carbonyle soit très labile¹⁵ et que l'on obtienne la cétone monosilylée.

Il est assez surprenant que le groupe SiMe_3 en α de la fonction nitrile soit relativement stable à l'hydrolyse acide.

IV. PARTIE EXPÉRIMENTALE

(a). Préparation de (I)

Dans un ballon de Grignard à 4 tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 2.4 g (0.1 at-g) de magné-

* Les travaux de Prober¹³ et de Shaw¹⁶ concernant la silylation du cyanure de benzyle (traitement par NaNH_2 , puis par Me_3SiCl) ont montré que cette suite de réactions, complexe, donnait plusieurs produits et notamment des dérivés de duplication réductrice, (VII) se formant avec un rendement relativement faible, il est normal que (V) ne soit pas intégralement récupéré.

sium en poudre, 100 ml d'HMPT et 32.5 g (0.3 mole) de triméthylchlorosilane. Nous ajoutons ensuite, goutte à goutte, 12.9 (0.1 mole) de cinnamitrile en solution dans 30 ml d'HMPT: une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée de manière à ne pas dépasser 50–60° dans le milieu réactionnel (durée de l'addition 3 h environ). Le mélange est chauffé, toujours avec agitation, à une température d'environ 70° une heure au-delà du temps nécessaire à la disparition complète du magnésium (8 h environ). Après refroidissement et dilution dans 300 ml d'éther le milieu est hydrolysé par de l'eau glacée, la phase étherée lavée à l'eau glacée jusqu'à neutralité, séchée sur Na₂SO₄ et l'éther éliminé. Par distillation, nous recueillons (Eb. 124°/2 mm) 19 g de (I) (Rdt. 73%) qui cristallise rapidement et est recristallisé dans le pentane (F. 70°). (I) a été identifié par IR [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2215 cm⁻¹], RMN, spectrométrie de masse et microanalyse. (Trouvé: C, 64.96; H, 8.98; N, 5.21; Si, 20.18. C₁₅H₂₅NSi₂ calc.: C, 65.45; H, 9.09; N, 5.09; Si, 20.36%.)

(b) *Préparation de (II)*

Dans les mêmes conditions, à partir du cinnamitrile et du bis(diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane nous avons obtenu (II) (Rdt. 30%; F. 88° après recristallisation dans le benzène).

(c) *Préparation de (IV)*

Au dérivé magnésien CH₃MgI synthétisé de façon classique par addition de 56.8 g (0.4 mole) d'iodure de méthyle à 9.6 g (0.4 at-g) de magnésium dans 120 ml d'éther, on ajoute, goutte à goutte, 27.5 g (0.1 mole) de (I) en solution dans 50 ml d'éther, dans un appareil analogue à celui ayant servi à la préparation de (I). La coulée terminée, le mélange est chauffé avec agitation au reflux de l'éther durant 30 h. Il est ensuite refroidi et hydrolysé par de l'eau chlorhydrique glacée. Après extraction avec 100 ml d'éther supplémentaires, lavage à l'eau glacée jusqu'à neutralité, séchage sur Na₂SO₄ et filtration, nous isolons par distillation une fraction d'environ 19 g contenant (IV) souillé vraisemblablement d'une certaine quantité de la cétone disiliciée (III). Une deuxième hydrolyse effectuée en milieu homogène (alcool/éther) au reflux du milieu réactionnel et à pH 1 conduit uniquement à (IV) (Rdt. 45%).

(d) *Préparation de (V)*

Par chauffage durant 24 h au reflux d'un mélange de 10 g de (I), 0.5 g de AlCl₃ et 20 g d'acide acétique glacial, nous obtenons, après filtration et distillation (Eb. 110–120°/2 mm), 7 g d'un liquide visqueux. Après cristallisation à froid et recristallisation dans l'éther de pétrole, nous obtenons 5.2 g (Rdt. 70%) de (V) [F. 46°; $\nu(\equiv\text{N})$ environ 2248 cm⁻¹], identifié par RMN et microanalyse. (Trouvé: C, 70.95; H, 8.34; N, 6.98; Si, 13.43. C₁₂H₁₇NSi calc.: C, 70.93; H, 8.37; N, 6.89; Si, 13.79%.)

(e) *Préparation de (VI)*

Dans un appareil identique à celui ayant servi à la préparation de (I), nous introduisons 5 g (0.22 at-g.) de magnésium en poudre, 80 ml d'HMPT et 66 g (0.6 mole) de triméthylchlorosilane. À une température maintenue vers 90–100° par chauffage, nous introduisons, goutte à goutte, avec agitation, en 3 h, 13.5 g (0.2 mole) de crotonitrile. On maintient ensuite la température durant 24 h supplémentaires. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé dans de l'eau bicarbonatée glacée, extrait

à l'éther, la phase étherée lavée à l'eau glacée jusqu'à neutralité, séchée et l'éther éliminé : le composé cristallise alors (poids 8.2 g; Rdt. 60%). (V) est recristallisé dans CCl_4 ou dans le pentane (F. 106°). (V) a été identifié par IR, RMN, spectrométrie de masse et microanalyse. (Trouvé: C, 70.67; H, 8.80; N, 20.70. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ calc.: C, 70.59; H, 8.82; N, 20.59%.)

En IR, nous observons les bandes d'absorption caractéristiques suivantes: $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2180 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} (double liaison conjuguée), $\nu(\text{NH}_2)$ massif constitué de quatre bandes, deux très intenses à 3430 et 3342 cm^{-1} et deux moins intenses à 3230 et 3270 cm^{-1} et $\delta(\text{NH}_2)$ intense à 1655 et 1660 cm^{-1} .

En RMN, nous observons l'absence de protons éthyléniques et de signal correspondant à $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$; le spectre est par ailleurs en accord avec la formule proposée (isomères *cis* et *trans*).

En chromatographie en phase gazeuse (colonnes Carbowax) (V) donne deux pics à peu près équivalents correspondant vraisemblablement aux isomères *cis* et *trans* en série alicyclique.

(f) Étude du mécanisme

Dans un appareillage analogue à celui ayant servi à la préparation de (I), nous introduisons 50 ml de toluène et 2 g (excès) d'hydruure de sodium. Nous ajoutons alors, goutte à goutte, en 1 h 30 environ, 8.3 g (0.04 mole) de (V) en solution dans 30 ml de toluène, l'addition étant effectuée à $100-110^\circ$. Un dégagement d'hydrogène se produit et nous observons sur un prélèvement, qu'en IR la bande d'absorption $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a pratiquement disparu lorsque le dégagement gazeux a cessé (environ 1 h après la fin de la coulée). La condensation de 16.5 g (0.15 mole) de triméthylchlorosilane est effectuée en 1 h, à température maintenue vers 70° et nous maintenons encore cette température 2 h après la fin de la coulée afin de parfaire la réaction. Un deuxième prélèvement montre qu'en IR il n'y a pas l'apparition de bande à 2215 cm^{-1} caractéristique de (I). L'hydrolyse, l'extraction à l'éther, etc., sont conduites comme dans le cas de (I) et nous récupérons par distillation et cristallisation une partie (2.1 g, Rdt. 25%) du composé (V) engagé. Par spectrographie IR, nous n'avons pas, après hydrolyse, décelé la présence de (I) dans le milieu réactionnel.

V. CONCLUSION

La méthode décrite ici devrait pouvoir être étendue à d'autres nitriles, d'autres halogénosilanes et d'autres organométalliques.

Dans le cas du cinnamonitrile où le système $\text{>C}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ est activé par conjugaison avec une autre fonction, on obtient la création de liaisons silicium-carbone directement sur deux atomes de carbone vicinaux selon une méthode originale: ce résultat est très différent de ceux obtenus avec les aldéhydes, les cétones et les esters α -éthyléniques (disilylation en 1,4), où le composé obtenu après hydrolyse est monosilicié.

Avec le crotononitrile où le système $\text{>C}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}$ n'est pas activé, il se forme un dérivé cyclique de duplication réductrice. Nous avons déjà observé ce type de réaction avec d'autres produits; aussi, après une mise au point visant à orienter dans tous les cas la réaction dans ce sens, nous devrions posséder une bonne méthode de

synthèse des dérivés de duplication réductrice des aldéhydes, cétones, nitriles et esters α -éthyléniques.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur Lattes [Laboratoire de Pétrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse (France)] ainsi que Madame F. Duboudin et Monsieur J.-P. Llonch de l'équipe de Monsieur le Professeur Frainnet (de notre Laboratoire) qui nous ont conseillé utilement pour l'identification de (VI) et pour l'interprétation de différents résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. DUNOGUÈS, R. CALAS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
- 2 R. CALAS ET J. DUNOGUÈS, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 2012; 272 (1971) 554; J. DUNOGUÈS, R. CALAS, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C50.
- 3 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 412.
- 4 R. CALAS, J. DUNOGUÈS; C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P22.
- 5 J.-P. PICARD, R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 6 R. CALAS, J. DUNOGUÈS, J.-P. PILLOT, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 43.
- 7 C. BIRAN, R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557.
- 8 P. BOURGEOIS, R. CALAS, N. DUFFAUT ET J. DUNOGUÈS, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 9 J. DUNOGUÈS, R. CALAS, J. DEDIER ET F. PISCIOTTI, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 10 R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET M. BOLOURTCHIAN, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 11 R. CALAS ET J. DUNOGUÈS, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 855.
- 12 J.-P. PICARD, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 13 M. PROBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2274.
- 14 E. C. TAYLOR ET A. MCKILLOP, *The Chemistry of cyclic Enaminonitriles and O-Aminonitriles*, Interscience, 1970; H. ADKINS ET G. H. WHIMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 150; F. BAERTS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 31 (1923) 187; J. JASPER, J. CONN ET A. TAURINS, *Can. J. Chem.*, 31 (1953) 1211; R. CALAS, E. FRAINNET ET A. BAZOUIN, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 252 (1961) 420; E. FRAINNET, J.-P. LLONCH ET F. DUBOUDIN, à paraître; A. KIRRMANN ET J. RABESIKA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4908; K. KRÜGER, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 125.
- 15 C. R. HAUSER ET C. R. HANCE, *J. Amer. Soc.*, 74 (1952) 5091; F. C. WHITMORE, L. H. SOMMER, J. R. GOLD ET R. E. VAN STRIEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1551; J. R. GOLD, L. H. SOMMER ET F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2874; A. G. BROOK, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 95.
- 16 R. A. SHAW, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2779.

J. Organometal. Chem., 33 (1971) 303-309