

ÉTUDE DE L'ACTION DU *N*-BIS(TRIMÉTHYLSILYL)AMIDURE DE SODIUM SUR LE DICHLOROMÉTHANE EN PRÉSENCE DE COMPOSÉS AROMATIQUES

BERNARD MARTEL ET ELIANE ALY

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)

(Reçu le 21 décembre 1970)

SUMMARY

Reaction of sodium bis(trimethylsilyl)amide and dichloromethane with aromatic compounds leads to [bis(trimethylsilyl)amino]-1,3,5-cycloheptatrienes. The mechanism of this reaction and the effect of substituents in the aromatic ring have been considered. We wish to emphasize our results on styrene: in opposition to most of the previous reports, we observed carbenoid addition to the benzene ring besides the known reaction on the side chain.

RÉSUMÉ

L'action du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium sur le dichlorométhane en présence de dérivés aromatiques conduit à des *N*-bis(triméthylsilyl)amino cycloheptatriènes-1, 3, 5. Le mécanisme de la réaction est envisagé et l'effet du substituant du cycle aromatique est étudié. Dans le cas du styrène et du phényldiméthylsilane, on a mis en évidence la formation tant du composé d'addition au cycle que du produit de réaction sur la chaîne latérale.

INTRODUCTION

L'étude de la réactivité du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) a fait l'objet de très nombreux travaux¹. Toutefois son utilisation comme nucléophile dans les réactions d' α -élimination a été peu envisagée. Une seule étude a été publiée, à notre connaissance, sur ce sujet, mais n'a pas conduit à des résultats positifs et n'a pas été poursuivie².

Nous décrirons dans ce mémoire les résultats obtenus au cours de l'étude de l'action de (I) sur le dichlorométhane en présence de composés aromatiques. Nous envisagerons successivement la structure et le mécanisme de formation des composés obtenus au cours de ces réactions^{3,4}.

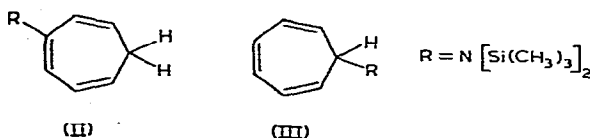
RÉSULTATS ET DISCUSSION

(1). *Cas du benzène*

Par action du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) sur le dichloromé-

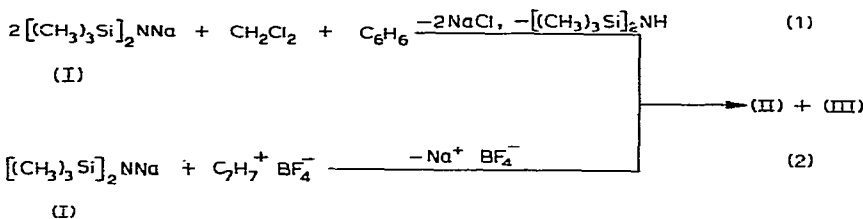
thane en présence de benzène, nous isolons, après distillation, un mélange de deux composés de formule brute $C_{13}H_{25}NSi_2$.

Ce mélange est également obtenu lorsque l'on fait réagir l'amidure (I) sur le tétrafluoroborate de cycloheptatriénylium. Ce dernier résultat permet, en accord avec Doering⁵, d'attribuer aux composés $C_{13}H_{25}NSi_2$ une structure cycloheptatriénique. Celle-ci a été confirmée par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Le spectre RMN du mélange obtenu par les deux voies décrites ci-dessus présente les caractéristiques suivantes : trois multiplets de protons vinyliques centrés à τ 3.53, 4.09 et 4.73 ppm ; un triplet (J 7 Hz) à τ 7.80 ppm caractéristique des protons fixés en position 7 dans le composé de structure (II), un multiplet à τ 6.87 ppm correspondant aux protons en position 7 du composé (III).



Les constantes de couplage J_{1-7} 4.8 Hz et J_{2-7} 1.8 Hz trouvées pour ce dernier signal (τ 6.87 ppm) montrent, en accord avec Kaplan⁶, que le proton en position 7 se trouve dans une conformation axiale bloquée par la présence, dans cette même position, d'un groupement $N[Si(CH_3)_3]_2$ encombrant en conformation équatoriale.

Les équations réactionnelles (1) et (2) résument les résultats que nous venons de décrire :



Notons qu'un composé cycloheptatriénique renfermant un groupement $[(CH_3)_3Si]_2N-$ en position 2 aurait donné un spectre RMN analogue à celui de (II). Nous avons exclu la présence d'un tel composé par l'étude du comportement thermique de (III).

Divers travaux ont permis de montrer que le cycloheptatriène et ses dérivés donnent lieu, par voie thermique, à un transfert sigmatropique 1,5 de l'atome d'hydrogène en position 7. On pouvait donc attribuer la formation de (II) à l'isomérisation de (III) lors de la distillation du produit de la réaction. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons étudié la composition du mélange après réaction :

- Avant distillation.
- Après entraînement à la vapeur.
- Après une distillation.
- Après deux distillations.
- Après chauffage pendant deux heures à 200° .

TABLEAU I

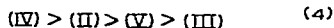
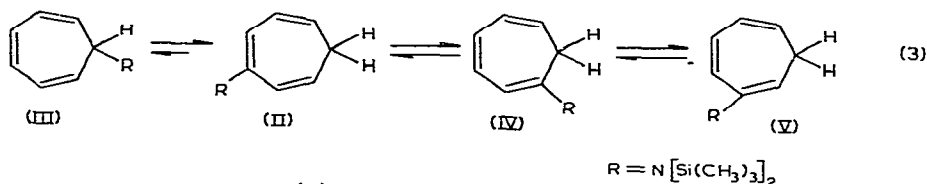
 COMPORTEMENT THERMIQUE DES *N*-BIS(TRIMÉTHYLSILYL)AMINO CYCLOHEPTRIÈNES-1, 3, 5

Conditions ^a	(%) (III)	Produits de transfert 1.5 (%)
(a)	92	8 ^b
(b)	88	12 ^b
(c)	70	30 ^b
(d)	50	50 ^b
(e)	0	100 ^c

^a Voir le texte. ^b Contient exclusivement (II). ^c Constitué principalement de (IV) [éqn. (3)].

Les proportions de (III) et de produit de transfert 1,5 obtenues dans ces différentes conditions et déterminées par RMN sont indiquées dans le Tableau 1.

Notons que, dans les cas (a)–(d), le produit de transfert est uniquement constitué de (II). Dans le cas (e), (IV) est le constituant prépondérant du mélange (structure de doublet du signal RMN des protons en position 7). Ces résultats montrent que le comportement thermique des *N*-bis(triméthylsilyl)amino cycloheptatriènes-1,3,5 est analogue à celui des dérivés cycloheptatriéniques étudiés antérieurement par d'autres auteurs. D'autre part, la composition du mélange obtenu dans l'essai (e) confirme l'ordre de stabilité des différents isomères cycloheptatriéniques, déjà rapporté par Ter Borg⁷ [séquence (4), eqn. (3)].

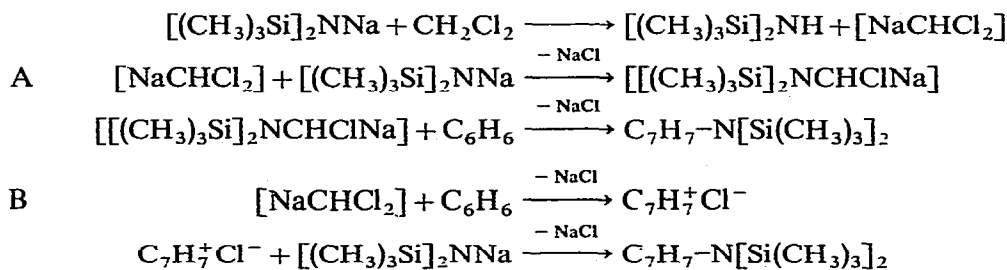


Si la présence de (II) dans le produit de réaction s'explique aisément, comme nous venons de le voir, par une isomérisation de (III) au cours de la distillation, on pouvait envisager deux modes de formation de (III) à partir des réactifs utilisés dans cette réaction.

Nous avons indiqué ci-dessous, les deux schémas réactionnels susceptibles d'expliquer la formation de (III) (Schémas 1A et 1B).

SCHEMA 1

MÉCHANISMES DE FORMATION DE (III)



Notons que des exemples de réactions carbénoïdes obéissant aux schémas réactionnels 1A et 1B ont été rapportés respectivement par Nefedov⁸ et par Closs⁹.

Le mécanisme de formation du *N*-bis(triméthylsilyl)amino-7 cycloheptatriène-1,3,5 à partir de (I), du dichlorométhane et du benzène a été étudié en remplaçant le benzène par l'hexadeutérobenzène.

Nous avons rapporté, antérieurement les résultats obtenus au cours de cette étude⁴. Ils permettent de mettre en évidence la formation intermédiaire d'un ion cycloheptatriénylium (Schéma 1 B).

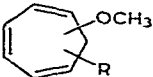
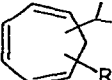
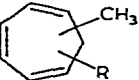
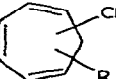
(2). Cas de l'anisole et de divers composés aromatiques monosubstitués

Nous avons envisagé successivement les cas de l'anisole, du cumène, du toluène et du chlorobenzène. Nous étudierons ultérieurement les cas particuliers du styrène et du phényldiméthylsilane.

Les résultats obtenus dans la réaction de l'amidure (I) sur le dichlorométhane en présence des substrats aromatiques cités précédemment sont consignés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS OBTENUS PAR ACTION DE (I) ET DU DICHLOROMÉTHANE SUR QUELQUES SUBSTRATS AROMATIQUES SUBSTITUÉS

Substrat aromatique	Produit ^a	Rdt. (%)	Eb. (°C/mm)	Analyse Trouvé (Calc.) (%)				
				C	H	N	Si	Cl
Anisole		35-45	113/3	59.96 (59.70)	8.92 (8.90)	5.10 (4.90)	20.34 (19.93)	
Cumène		45	115-7/2,5	65.71 (65.53)	10.62 (10.58)	4.91 (4.78)	19.42 (19.11)	
Toluène		25	95/2,5	63.74 (63.40)	10.22 (10.19)	5.43 (5.28)	21.60 (21.13)	
Chlorobenzène		17	125/7	55.02 (54.64)	8.67 (8.41)	5.15 (4.90)	20.02 (19.61)	12.71 (12.43)

^a R = N[Si(CH₃)₃]₂.

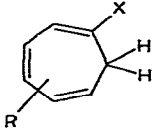
Nous avons rapporté dans le Tableau 3 les caractéristiques RMN du constituant prépondérant du mélange obtenu après distillation des produits de ces réactions.

On peut déduire des résultats qui précèdent les remarques suivantes :

(1). Les spectres RMN des produits obtenus dans les réactions décrites ci-dessus présentent une grande analogie avec celui du produit de réaction du benzène ; il paraît logique de conclure que ces composés possèdent une structure cycloheptatriénique.

TABLEAU 3

 CARACTÉRISTIQUES RMN DES PRODUITS DE LA RÉACTION DE (I) ET DU DICHLOROMÉTHANE SUR QUELQUES COMPOSÉS AROMATIQUES^a

Produit		H ₁₋₆ vinyliques ^c	H ₇ ^c	H	R ^c
Structure ^b	X			Groupe X ^c	
	CH ₃	3.5–5.2 (m)	7.72 [(2); J 7 Hz]	8.00 (1)	9.90 (1)
	CH(CH ₃) ₂	3.5–5.0 (m)	7.70 [(2); J 6 Hz]	7.50 (7)	9.88 (1)
	OCH ₃	3.5–5.5 (m)	7.55 [(2); J 7 Hz]	8.90 (2)	9.89 (1)
	Cl	3.5–5.0 (m)	7.35 [(2); J 7 Hz]	6.50 (1)	9.86 (1)

^a τ (ppm). ^b R = -N[Si₂(CH₃)₃]₂. ^c Multiplicité: Singulet: (1); doublet: (2); etc... multiplet: (m).

(2). Les spectres RMN des produits des réactions étudiées montrent qu'il s'agit exclusivement de produits de transfert 1,5. On ne trouve pas, en effet, dans la région τ 6.7 ppm, de signaux caractéristiques du proton en position 7, du composé substitué dans cette même position par un groupement -N[Si(CH₃)₃]₂. Notons, en revanche, que l'on observe bien ces signaux dans les spectres RMN des produits obtenus avant distillation.

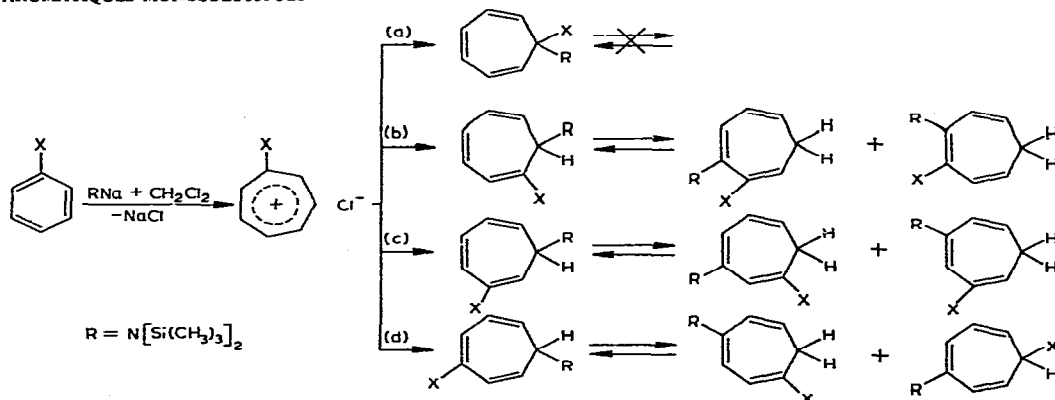
La présence d'un deuxième substituant dans le cycle du *N*-bis(triméthylsilyl)-amino-7 cycloheptatriène-1,3,5 paraît donc faciliter le transfert 1,5 de l'atome d'hydrogène en position 7.

(3). On constate enfin que le constituant majeur du mélange isolé après distillation est substitué en position 1 (structure de doublet des signaux H₇). Nous avons pu constater, par une étude analogue à celle effectuée dans le cas du benzène que ce composé résultait d'un seul transfert 1,5 à partir du dérivé formé dans le premier stade de la réaction.

Si l'on admet, comme dans le cas du benzène, qu'un ion tropylium intermédiaire est formé dans la première étape de la réaction, le produit de transfert 1,5 doit posséder l'une des structures indiquées dans le Schéma 2.

SCHEMA 2

STRUCTURES POSSIBLES DES PRODUITS DE RÉACTION DE (I) SUR LE DICHLOROMÉTHANE EN PRÉSENCE DE DÉRIVÉS AROMATIQUES MONOSUBSTITUÉS



L'examen du Schéma 2 permet de constater que seules les voies (c) et (d) conduisent à des composés qui, après transfert 1,5, sont substitués en position 1. Nous voyons que ces deux voies font intervenir une attaque de l'ion cycloheptatriénylium par l'amidure (I) sur les sommets les plus éloignés du substituant X. Le fait que ce résultat soit obtenu quelque soit l'effet électronique de X permet de penser que la formation du produit initial non transposé est conditionnée par des facteurs stériques. Ce résultat est à rapprocher d'observations analogues faites dans cette série¹⁰.

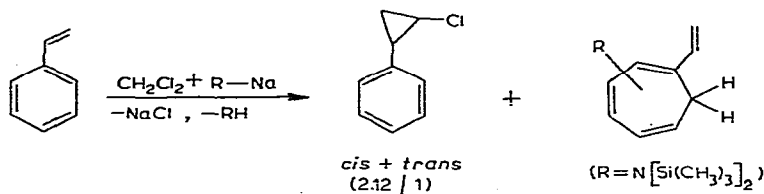
(3) Cas du styrène

Par action de (I) et du dichlorométhane sur le styrène, nous isolons après distillation deux produits (Eb. 74°/3 mm; Eb. 114-5°/2 mm respectivement).

La première fraction a été identifiée aux chloro-1 phényl-2 cyclopropanes *cis* et *trans* par comparaison du spectre RMN avec celui antérieurement publié¹¹ et par analyse quantitative (Rdt. 40%).

La deuxième fraction présente un spectre RMN analogue à ceux des composés cycloheptatriéniques décrits précédemment (voir Tableau 4). Il s'agit donc du composé résultant de l'addition carbénoïde au cycle aromatique du styrène.

L'équation de cette réaction est la suivante:



On peut déduire de ces résultats les remarques suivantes:

(1). Le rendement en chlorocyclopropanes est relativement élevé si on le compare au rendement en ces mêmes composés obtenu par Dilling¹¹ en utilisant comme nucléophile le butyllithium (Rdt. 9 %).

(2). On observe dans notre cas et contrairement aux résultats obtenus par Dilling une quantité importante de produit cycloheptatriénique.

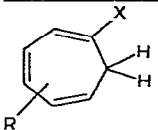
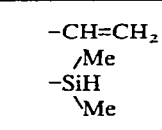
(3). Comme dans les cas précédents, ce dernier composé résulte du transfert 1,5 de l'atome d'hydrogène du *N*-bis(triméthylsilyl)amino-7 vinyl-3 ou -4 cycloheptatriène-1,3,5 formé dans le premier stade de la réaction. Ce produit de transfert est également substitué en position 1 (caractéristiques RMN: Tableau 4).

On connaît peu d'exemples d'addition carbénoïde au cycle aromatique du styrène, la double liaison éthylénique de ce composé étant généralement le site privilégié de cette addition¹²⁻¹⁷. Un seul exemple d'addition aux deux sites du styrène a été signalé, à notre connaissance; il concerne l'action du dicyanocarbène sur le styrène¹⁸. Au cours de cette réaction, on obtient un mélange de dicyano-1,1 phényl-2 cyclopropane et de dicyanovinylnorcaradiènes.

Nous venons de voir que même dans le cas où le dérivé aromatique comporte dans sa chaîne latérale une fonction très réactive vis-à-vis des réactifs carbénoïdes, l'utilisation du système (I)-dichlorométhane permet d'obtenir, contrairement à d'autres systèmes analogues, des quantités assez importantes de dérivés cycloheptatriéniques. Nous avons recherché un autre type de composés aromatiques susceptibles de présenter dans ces conditions un comportement analogue à celui du styrène.

TABLEAU 4

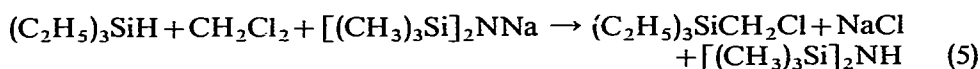
CARACTÉRISTIQUES RMN DES PRODUITS D'ADDITION CARBÉNOÏDE AU CYCLE AROMATIQUE DU STYRÈNE ET DU PHÉNYLDIMÉTHYLSILANE

Produits		Glissements chimiques (τ ppm)			
Structure ^a	X	H ₁₋₆ vinyliques ^b	H ₇ ^b	H _X ^b	H _R ^b
	-CH=CH ₂	3.5-5.2 (m)	7.5 [(2); J 7 Hz]	3.5-5.2 (m)	9.90 (1)
		-SiHMe ₂	3.7-5.2 (m)	7.75 [(2); J 7 Hz]	9.60(2) 5.85(7)

^a R = N[Si(CH₃)₃]₂. ^b Multiplicité.

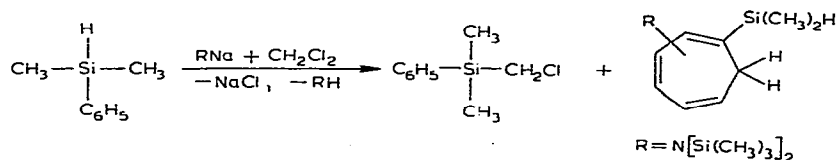
(4). Cas du phényldiméthylsilane

On connaît divers exemples d'insertion carbénoïde dans les liaisons silicium-hydrogène des triorganosilanes¹⁹⁻²¹. Dans un essai préliminaire, nous avons constaté que l'action de l'amidure (I) sur le dichlorométhane en présence de triéthylsilane conduit également à un produit d'insertion [éqn. (5)]:



Par action de (I) sur le dichlorométhane en présence de phényldiméthylsilane on isole, par distillation, deux fractions.

La première fraction a été identifiée au phényldiméthyl(chlorométhyl)silane (Rdt. 26%). Le spectre RMN de la deuxième fraction et l'analyse quantitative permettent d'attribuer au produit constituant cette fraction une structure cycloheptatriénique (voir Tableau 4) (Rdt. 25%). L'équation de cette réaction est la suivante:



C'est, à notre connaissance, le premier exemple de réaction carbénoïde au niveau du cycle aromatique du phényldiméthylsilane. Tous les autres exemples¹⁹⁻²¹ mettent en évidence la plus grande réactivité de la liaison silicium-hydrogène et l'obtention exclusive du produit d'insertion.

Le système (I)-dichlorométhane paraît donc constituer un réactif de choix pour l'obtention de composés cycloheptatriéniques substitués par un groupement N[Si(CH₃)₃]₂ à partir des dérivés aromatiques. Afin de déterminer les conditions opératoires optimales de ce type de réaction, nous avons étudié l'influence de divers facteurs sur le cours de cette réaction. Nous décrivons successivement l'influence de la nature du métal alcalin lié à l'atome d'azote de l'amidure (I), et celle du solvant.

(5). Influence de divers facteurs sur la réaction de (I) sur le dichlorométhane en présence de composés aromatiques

Le Tableau 5 renferme les résultats obtenus dans les cas du benzène et du sty-

rène lorsqu'on remplace le *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) successivement par les dérivés lithique et potassique correspondants. Nous constatons que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le métal de l'amidure est le sodium. Il paraît difficile d'interpréter un tel résultat.

TABLEAU 5

RENDEMENTS OBTENUS LORS DES RÉACTIONS DES *N*-BIS(TRIMÉTHYLSILYL)AMIDURES DE LITHIUM, SODIUM ET POTASSIUM SUR LE DICHLOROMÉTHANE EN PRÉSENCE DE BENZÈNE ET DE STYRÈNE

Métal	Substrat aromatique	Rdt. (%)	
		CHT ^a	CP ^b
Li	Benzène	25	
	Styrène	Traces	11
Na	Benzène	60	
	Styrène	11	40
K	Benzène	13	
	Styrène	^c	^c

^aCHT = produits cycloheptatriéniques. ^bCP = produits cyclopropaniques. ^c Pas de produits observés.

Les résultats obtenus lorsque l'on effectue la réaction de (I) sur le dichlorométhane en présence d'un mélange équimoléculaire de dérivé aromatique (benzène ou styrène) et de solvant [*n*-pentane, oxyde d'éthyle ou tétrahydrofuranne (THF)] montrent l'effet défavorable de ces solvants et en particulier du THF.

TABLEAU 6

INFLUENCE DE QUELQUES SOLVANTS SUR LES RENDEMENTS EN PRODUITS DE LA RÉACTION DE (I) SUR LE DICHLOROMÉTHANE EN PRÉSENCE DE BENZÈNE OU DE STYRÈNE

Solvant	Substrat aromatique	Rdt. (%)	
		CHT ^a	CP ^b
Tétrahydrofuranne	Benzène	0	
	Styrène	0	0
Oxyde d'éthyle	Benzène	26	
	Styrène	9	32
Pentane	Benzène	12	
	Styrène	9	31
Pas de solvant	Benzène		
	Styrène	11	40

^aCHT = produits cycloheptatriéniques. ^bCP = produits cyclopropaniques.

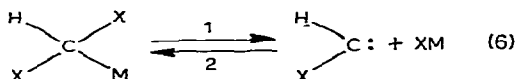
Ce dernier effet pourrait s'expliquer par le fait, selon Köbrich²² que le tétrahydrofuranne stabilise des intermédiaires présentant une réactivité anionique. Les anions ainsi formés ne réagiraient pas sur le cycle aromatique mais subiraient une décomposition, comme nous l'avons effectivement constaté.

L'ensemble des résultats décrits ci-dessus ne permet pas d'expliquer la facilité

des réactions d'addition au cycle aromatique, obtenues lorsqu'on utilise le *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium comme nucléophile. Les résultats du Tableau 5 montrent toutefois que la nature du métal de l'amidure joue un rôle important. Deux interprétations peuvent être proposées. Elles s'appuient sur quelques résultats récemment publiés.

(1). Le dichlorométhylsodium présenterait une plus grande réactivité que son homologue lithique du fait que ce dernier présente, comme l'a montré Closs²³, une structure dimère.

(2) L'équilibre (6), dont l'existence a été mise en évidence dans le cas du trichlorométhyllithium²⁴ en particulier, serait, lorsque $M = Na$, fortement déplacé dans le sens 1.



La structure carbène de l'intermédiaire formé par action de (I) sur le dichlorométhane expliquerait sa grande réactivité et sa faible sélectivité vis-à-vis des deux sites réactionnels du styrène. L'analogie des résultats obtenus dans notre cas et dans celui du dicyanocarbène¹⁸ nous incite à considérer cette dernière interprétation comme la plus vraisemblable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60. Le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne. Pour certaines déterminations précises nous avons utilisé un appareil Varian HA-100.

La pureté de nos produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant des colonnes d'un mètre de longueur, garnies d'un remplissage d'Apièzon L sur chromosorb P 35/80 Mesh.

(1). Préparation des *N*-bis(triméthylsilyl)amidures métalliques

Composé (I). Nous l'avons préparé par introduction lente d'un mélange équimoléculaire de chlorure de *n*-butyle et d'hexaméthylsilazane sur une suspension de sodium finement divisé dans l'oxyde d'éthyle. Le milieu est vigoureusement agité et maintenu à température ambiante au moyen d'un bain d'eau. Après addition, on chauffe au reflux pendant deux heures. Le milieu est ensuite soumis à une centrifugation et la solution limpide évaporée donne 75-85% de (I)²⁵.

Dérivé potassique. On utilise le mode opératoire ci-dessus en remplaçant le sodium par du potassium.

Dérivé lithique. Nous l'avons préparé par action du butyllithium sur l'hexaméthylsilazane¹.

(2). Action du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) et du dichlorométhane en présence de dérivés aromatiques

On introduit, goutte à goutte, 17 g (0.2 mole; excès) de dichlorométhane en solution dans 20 ml de dérivé aromatique dans une solution de 36.6 g (0.2 mole)

de (I) dans 80 ml de dérivé aromatique. Le milieu est refroidi au moyen d'un bain d'eau glacée et agité pendant l'addition. (Dans le cas du benzène on obtient de meilleurs rendements en opérant à 80°). Après addition complète, on maintient l'agitation pendant environ 30 min à température ordinaire. Après centrifugation, on distille le dérivé cycloheptatriénique sous pression réduite. Les rendements et caractéristiques des produits obtenus avec l'anisole, le cumène, le chlorobenzène et le toluène sont consignés dans le Tableau 2. Les résultats relatifs aux benzène, styrène et phényldiméthylsilane sont les suivants :

Cas du benzène: Rdt. 60%; Eb. 95–6°/3 mm (Trouvé: C, 61.39; H, 9.82; N, 6.07. $C_{13}H_{25}NSi_2$ calc.: C, 62.15; H, 9.95; N, 5.57%.)

Cas du styrène: Fraction Eb. 74°/3 mm. (Trouvé: C, 71.41; H, 5.94; Cl, 23.42. C_9H_9Cl calc.: C, 70.82; H, 5.90; Cl, 23.28%.)

Fraction Eb. 114–5°/2 mm. (Trouvé: C, 65.30; H, 9.80; N, 5.17; Si, 20.36. $C_{15}H_{27}NSi_2$ calc.: C, 64.98; H, 9.75; N, 5.05; Si, 20.22%.)

Cas du phényldiméthylsilane: Fraction Eb. 82–4°/3 mm; n_D^{20} 1.5104; d_4^{20} 1.004. (Trouvé: C, 59.01; H, 7.11; Cl, 19.41; Si, 15.32. $C_9H_{13}ClSi$ calc.: C, 58.54; H, 7.05; Cl, 19.24; Si, 15.17%.) RMN $(CH_3)_2Si$ – singulet à τ 9.60 ppm; $ClCH_2Si$ ≡ singulet à τ 7.20 ppm; C_6H_5 – multiplet à τ 2.70 ppm.

Fraction Eb. 105–7°/1.5 mm. (Trouvé: C, 58.37; H, 10.11; N, 4.71; Si, 27.39. $C_{15}H_{31}NSi_3$ calc.: C, 58.25; H, 10.03; N, 4.53; Si, 27.19%.)

(3). Action de (I) sur le tétrafluoroborate de cycloheptatriénylium

On ajoute, goutte à goutte, à température ambiante, 18.3 g (0.1 mole) de (I) en solution dans 50 ml de benzène anhydre dans une suspension de 17.8 g (0.1 mole) de tétrafluoroborate de cycloheptatriénylium dans 50 ml de benzène anhydre. En fin d'addition, on chauffe au reflux du benzène pendant 1 h. On centrifuge, puis distille le liquide et isole le mélange de *N*-bis(triméthylsilyl)amino cycloheptatriènes-1,3,5 par distillation sous pression réduite.

(4). Étude de l'influence de divers solvants sur la réaction de (I) et du dichlorométhane sur le benzène ou le styrène

Le mode opératoire est le même que celui décrit au (2), toutefois le volume de dérivé aromatique utilisé au (2) est remplacé par un volume égal d'un mélange équimoléculaire de ce dérivé et de pentane ou d'éther ou de tétrahydrofurane suivant les essais.

(5). Action de (I) et du dichlorométhane sur le triéthylsilane

On introduit, goutte à goutte, à 50° et en agitant une solution de 12.7 g (0.15 mole) de dichlorométhane dans 20 ml de triéthylsilane dans 27.5 g (0.15 mole) de (I) dissous dans 50 ml de triéthylsilane.

Le produit est ensuite centrifugé puis distillé. On isole 9.8 g de triéthylchlorométhylsilane: Rdt. 40%; Eb. 75°/25 mm; n_D^{20} 1.4475; d_4^{20} 0.912 (Trouvé: C, 51.57; H, 10.38; Cl, 21.72; Si, 17.26. $C_7H_{17}ClSi$ calc.: C, 51.06; H, 10.34; Cl, 21.58; Si, 17.02%.)

CONCLUSION

De l'ensemble des travaux que nous venons de décrire, on peut déduire les

résultats suivants :

(a). L'action du *N*-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) sur le dichlorométhane en présence de dérivés aromatiques conduit à des composés de structure cycloheptatriénique avec d'assez bons rendements.

(b). Le mécanisme de cette réaction fait intervenir la formation d'un ion cycloheptatriénylium qui, après attaque par (I), conduit aux dérivés cycloheptatriéniques. Lorsque le dérivé aromatique est monosubstitué, l'attaque de l'ion intermédiaire par (I) s'effectue sur les sommets les plus éloignés du substituant.

(c). Si le composé aromatique contient un groupement $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, on observe la formation tant du produit de réaction sur la chaîne latérale que du composé d'addition au cycle aromatique. Ce comportement est inhabituel dans la série des intermédiaires α -chlorométhylmétalliques.

L'ensemble de ces résultats a permis de montrer que le composé (I) constituait un excellent agent de métallation en chimie carbénoïde.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 U. WANNAGAT, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6 (1964) 225.
- 2 U. WANNAGAT, H. KUCKERTZ, C. KRÜGER ET J. PUMP, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 333 (1964) 54.
- 3 B. MARTEL ET E. ALY, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 269 (1969) 529.
- 4 B. MARTEL ET E. ALY, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 269 (1969) 552.
- 5 W. VON E. DOERING ET L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 352.
- 6 R. W. MURRAY ET M. L. KAPLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3527.
- 7 A. P. TERBORG ET H. KLOOSTERZIEL, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 266; *ibid.*, 84 (1965) 241.
- 8 O. M. NEFEDOV, V. I. SHIRYAEV ET A. D. PETROV, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 662.
- 9 G. L. CLOSS ET L. E. CLOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5723.
- 10 W. KIRMSE, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1964, p. 103.
- 11 W. L. DILLING, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 960.
- 12 W. J. DALE ET P. E. SCHWARTZENTRUBER, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 955.
- 13 P. S. SKELL ET A. Y. GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5430.
- 14 H. E. SIMMONS ET R. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4256.
- 15 A. BURGER ET W. L. YOST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2198.
- 16 R. J. MOHRBACHER ET N. H. CROMWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 401.
- 17 H. D. HARTZLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4990.
- 18 E. CIGANEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1979.
- 19 D. SEYFERTH, H. DERTOUZOS ET L. J. TODD, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 18.
- 20 K. KRAMER ET A. WRIGHT, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 402.
- 21 D. SEYFERTH ET J. M. BURLITCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2668.
- 22 G. KÖBRICH, H. R. MERKLE ET H. TRAPP, *Tetrahedron Lett.*, 15 (1965) 969.
- 23 MOSS, *Chem. Eng. News*, (1969) 68.
- 24 P. S. SKELL ET M. S. CHOLOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6035.
- 25 A. MORVAN, Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, 1965.