

## NOUVELLE MÉTHODE DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES III. SILYLATION DE NITRILES ET D'IMINES AROMATIQUES

C. BIRAN, R. CALAS, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT\*

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 -33- Talence (France)

(Reçu le 26 décembre 1969)

### SUMMARY

The trimethylchlorosilane/magnesium/hexamethylphosphotriamide system reacts with benzonitrile and yields an amine both  $\alpha$ -silyl and *para*-silyl substituted. With aromatic imines one gets amines either  $\alpha$ -silyl or *para*-silyl substituted according to steric hindrance at the functional carbon atom.

### RÉSUMÉ

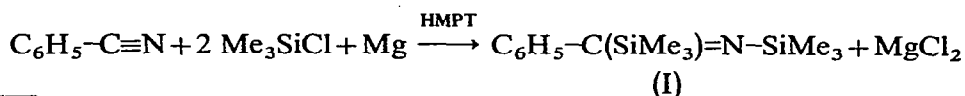
Le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphotriamide réagit sur le benzonitrile pour donner une amine à la fois  $\alpha$ -siliciée et *para*-silyl-substituée. Avec les imines aromatiques il conduit à des amines soit  $\alpha$ -siliciées, soit *para*-silyl-substituées suivant l'encombrement stérique au niveau du carbone fonctionnel.

### INTRODUCTION

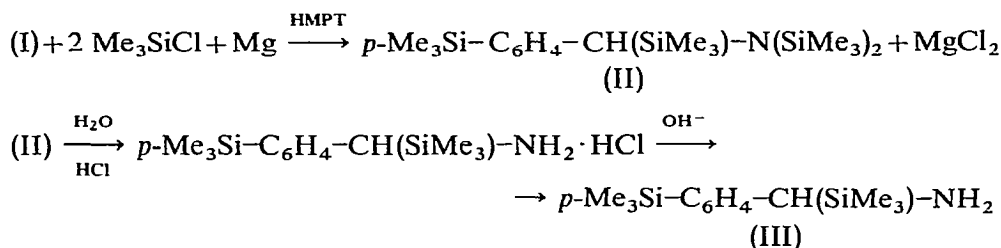
Au cours de travaux antérieurs, nous avons montré que l'action de l'ensemble triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphotriamide (HMPT) sur les cétones<sup>1,2</sup>, esters<sup>3</sup>, double et triple liaisons carbone-carbone<sup>4</sup>, conduisait directement à la création de la liaison silicium-carbone lorsque ces systèmes possédaient un groupe aromatique. Nous avons appliqué cette méthode aux nitriles et imines aromatiques.

### RÉSULTATS

Ainsi, avec le benzonitrile nous avons obtenu, après hydrolyse, un produit de formule  $p\text{-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-CH(SiMe}_3\text{)-NH}_2$ , dans lequel la réduction de la fonction nitrile a été totale. Le schéma réactionnel paraît être le suivant :



\* Avec la collaboration technique de F. Disciotti.

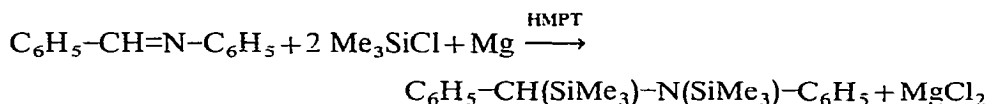


Nous n'avons pas isolé l'amine *N*-disiliciée (II) mais l'amine (III) car la séparation de (II) et de l'HMPT, en présence de  $\text{MgCl}_2$ , est difficile.

Nous constatons en outre que dans le deuxième stade la fixation du groupe triméthylsilyle n'a pas lieu sur le carbone fonctionnel mais en *para* sur le noyau aromatique. Nous avons déjà signalé cette fixation en *para* lors de la silylation de la pivalophénone<sup>1</sup>. Elle est certainement liée à l'augmentation de l'encombrement stérique au niveau du carbone fonctionnel.

Si l'on admet le passage par l'imine siliciée (I), on peut penser que les imines aromatiques réagissent aussi sur le système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT.

Ainsi avec la *N*-phényl phényl aldimine nous avons pu obtenir, après hydrolyse un composé de formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(SiMe}_3\text{)-NH-C}_6\text{H}_5$  (IV). La réaction paraît être :



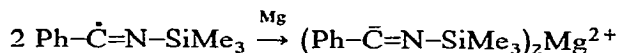
Dans ce cas encore, pour les mêmes raisons que précédemment nous n'avons pas isolé l'amine *N*-siliciée mais le chlorhydrate de (IV), puis (IV).

Avec la *N*-phényl phényl méthyl cétimine la fixation du groupe triméthylsilyle a lieu en position *para* sur le noyau aromatique et nous obtenons l'amine V de formule  $p\text{-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3\text{)-NH-C}_6\text{H}_5$  (F 78<sup>o</sup>) (V).

#### DISCUSSION

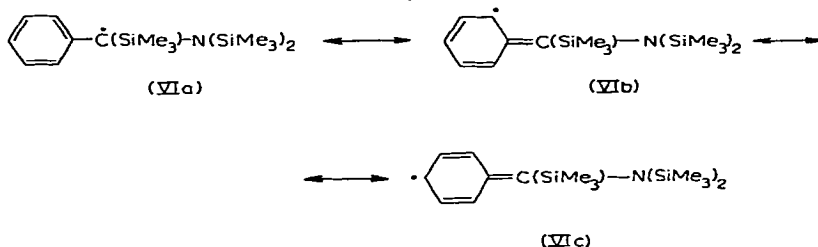
Lors de l'action de l'ensemble  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  sur les cétones<sup>1</sup> nous avons précisé les arguments qui font penser, dans un premier stade, à la formation d'un ion radical fixant en présence de magnésium un groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , le chlore s'éliminant sous forme de chlorure de magnésium. Un mécanisme analogue peut être envisagé dans le cas du benzonitrile et l'on pourrait supposer la formation du radical  $\text{Ph-C}\dot{\text{C}}=\text{N-SiMe}_3$ .

Comme dans le cas des cétones, le radical pourrait donner, en présence de magnésium, un ion négatif :



susceptible de fixer un groupe triméthylsilyle pour donner  $\text{Ph-C}(\text{SiMe}_3)=\text{N-SiMe}_3$  et du chlorure de magnésium.

De la même manière l'imine siliciée donnerait le radical correspondant :



Dans le cas de l'imine (I) ou de la cétimine les formes de type (VIc) seront les formes réactives pour des raisons d'encombrement stérique. Après formation, en présence de magnésium, de l'ion négatif correspondant et action du triméthylchlorosilane nous obtenons respectivement (III) et (V).

Dans le cas de l'aldimine, l'encombrement stérique étant faible la forme réactive serait du type (VIa) qui conduit finalement à (IV).

#### Remarque

Sur les cétones, le système  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  donne après hydrolyse des résultats comparables à ceux d'une réaction magnésienne sur un groupe carbonyle<sup>1</sup>. Avec le benzonitrile et les imines ce même système est beaucoup plus réactif qu'un organomagnésien : en effet il permet de réduire la fonction nitrile et la fonction imine en amine alors que l'action d'un réactif de Grignard sur un nitrile s'arrête dans la plupart des cas à un stade iminomagnésien intermédiaire,  $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{MgX}$ , dont l'hydrolyse conduit à une imine et par suite à une cétone.

#### CONCLUSION

Cette méthode nous a permis de créer directement des liaisons Si-C par action du système  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$  sur le benzonitrile et les imines aromatiques. Nous avons ainsi préparé de nouvelles amines aromatiques siliciées qui peuvent être, selon la nature de l'imine ou du nitrile de départ, soit uniquement  $\alpha$ -siliciées, soit uniquement *para*-silylsubstituées, soit à la fois  $\alpha$ -siliciées et *para*-silylsubstituées.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### 1. Cas du benzonitrile

Dans un Grignard de 500 ml, nous introduisons une suspension de 4.8 g (0.2 atome-g) de magnésium en poudre dans une solution de 60 g (0.55 M) de triméthylchlorosilane dans 80 ml d'HMPT. Le milieu réactionnel est chauffé à l'aide d'un bain d'huile maintenu à 100–110°. Nous ajoutons alors, goutte à goutte, avec agitation, 10.3 g (0.1 M) de benzonitrile dissous dans 60 ml d'HMPT. Une réaction exothermique se produit. Le magnésium disparaît progressivement. Nous maintenons la même température pendant 14 h supplémentaires.

Nous hydrolysons le mélange réactionnel par de l'eau fortement chlorhydrique (100 ml d'acide chlorhydrique concentré dans 1.5 l d'eau). Au bout de quelques minutes nous notons l'apparition d'un précipité blanc très peu soluble dans l'eau

(chlorhydrate de l'amine attendue). Nous l'essorons sur verre fritté. Puis dans une ampoule à décanter nous l'agitons en présence d'éther avec une solution de carbonate de sodium. L'amine libre passe dans la phase étherée qui est ensuite séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après élimination de l'éther nous recueillons par distillation, l'amine (III). Eb. 107–108°/1.5 mm; F, 45–46°; Rdt. 64%.

La structure du produit a été déterminée par spectrométrie infrarouge, spectrométrie de masse, RMN et microanalyse.

### 2. Cas de la *N*-phényl phényl aldimine

A une suspension de 2.4 g (0.1 atome-g) de magnésium en poudre dans une solution de 33 g (0.3 M) de triméthylchlorosilane dans 60 ml d'HMPT portée, comme précédemment, à une température de 100–110° nous ajoutons, goutte à goutte, 18.1 g (0.1 M) de *N*-phényl phényl aldimine dissoute dans 60 ml d'HMPT. Le magnésium disparaît progressivement. Nous maintenons la température pendant 10 h après la fin de l'addition. L'hydrolyse du mélange réactionnel, la décomposition du chlorhydrate obtenu et l'extraction de l'amine libre effectuées comme dans (1) nous ont permis d'isoler par distillation l'amine (IV). Eb. 135°/1 mm; Rdt. 33%. En opérant à froid nous avons pu atteindre le rendement de 66%.

En outre l'amine (IV) a été identifiée par spectrométrie infrarouge, spectrométrie de masse, RMN et microanalyse.

### 3. Cas de la *N*-phényl phényl méthyl cétimine

Nous procédons selon le même mode opératoire. Mais dans ce cas, après évaporation du solvant, l'amine (V) cristallise spontanément; F, 78° (après recristallisation dans le méthanol). Rdt. 30%. Elle a été caractérisée par microanalyse, spectrométrie infrarouge, spectrométrie de masse et RMN.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 269 (1969) 412.
- 2 R. CALAS, J. DUNOGUES, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P22.
- 3 R. CALAS, J.-P. PICARD, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P33.
- 4 J. DUNOGUES, R. CALAS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.

*J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557–560