

ACTION DE DERIVES SILICIÉS DE L'HYDROXYLAMINE SUR DES IMINES

F. DUBOUDIN, E. FRAINNET, G. VINÇON et F. DABESCAT

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. N° 35, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405, Talence (France)

(Reçu le 29 mai 1974)

Summary

Silylated oximes are obtained in good yield by the reaction of mono-, di- and tri-silylated hydroxylamines with imines. The reaction mechanisms are discussed.

Résumé

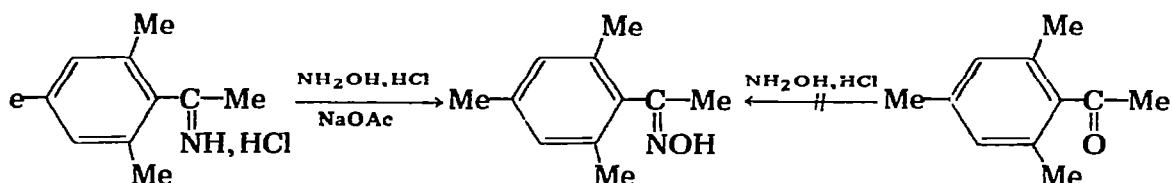
Etude de l'action de dérivés mono-, di- et tri-siliés de l'hydroxylamine sur divers types d'imines. Obtention ainsi d'oximes siliées avec de bons rendements. Mise en évidence d'intermédiaires réactionnels et de la complexité de certaines réactions; discussion de l'ensemble des résultats.

Introduction

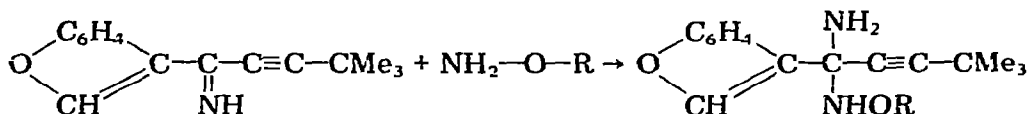
Nous avons montré précédemment [1] que les hydroxylamines siliées réagissent avec les aldéhydes et les cétones en conduisant à des oximes siliées et parfois à des nitrones.

Nous envisagerons ici l'action d'hydroxylamines siliées sur des imines.

En chimie organique, les réactions des hydroxylamines RONH_2 ($\text{R} = \text{H}$, Me , PhCH_2) avec les cétones apparaissent plus faciles qu'avec les aldéhydes et conduisent généralement à l'oxime correspondante [2]. Ainsi, il est possible d'obtenir l'oxime de l'acétomésitylène à partir de l'imine [2e] alors que l'oxime ne peut pas être préparée à partir de la cétone [2e, 3].



Toutefois, dans certains cas, on a isolé uniquement un dérivé d'addition qui s'est révélé très stable [4], par exemple :



R = H ou C₆H₅-CH₂

Nous considérerons, tout d'abord, le cas d'imines *N*-substituées (*N*-arylées ou *N*-siliées) qui ne semblent pouvoir réagir qu'avec les hydroxylamines monosiliées. Nous verrons, ensuite, que les imines en C = NH réagissent par contre avec les hydroxylamines mono-, di- et tri-siliées.

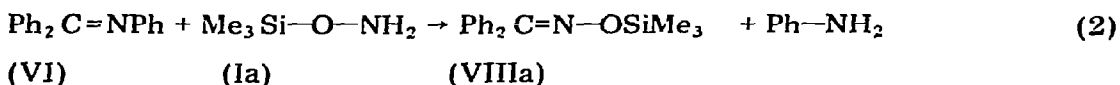
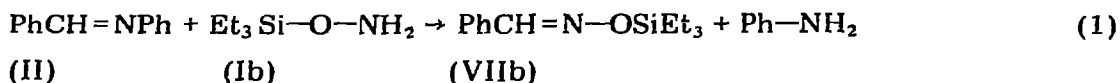
Résultats

A. Cas d'imines *N*-substituées

1. Imines *N*-arylées

Il semble que seules les hydroxylamines monosiliées, R₃SiONH₂ (I), réagissent avec les imines *N*-arylées; ainsi, par exemple, nous n'avons observé aucune réaction, après chauffage prolongé, de l'imine PhCH=NPh (II) avec les hydroxylamines disiliées Me₃SiONHSiEt₃ (IIIb) et Et₃SiONHSiMe₃ (IVa) ni avec l'hydroxylamine trisiliée Me₃SiON(SiMe₃)₂ (V).

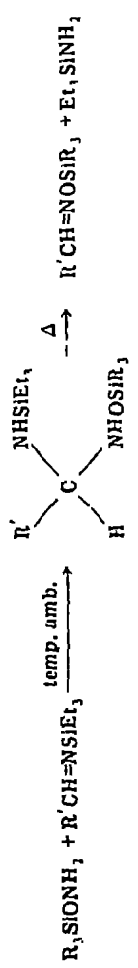
Par action des hydroxylamines monosiliées R₃SiONH₂ (I) (R = Me (Ia), R = Et (Ib) sur les imines *N*-arylées II et VI, on obtient à la fois une oxime siliée et de l'aniline.



Avec l'aldimine PhCH=NPh (II), la réaction, particulièrement facile, se trouve terminée en 15 minutes à température ambiante et on isole l'oxime (VIIb) avec un rendement de 94%. L'extension de cette réaction à la cétimine Ph₂C=NPh (VI) s'est révélée très difficile à réaliser, même à chaud (140°C durant 48 h). Dans ce cas, nous avons utilisé Me₃SiONH₂ (Ia), de réactivité au moins égale à celle de Et₃SiONH₂ (Ib) (comme nous avons pu le vérifier dans le cas de *t*-BuCH=NSiEt₃). La difficulté de la réaction, sans doute liée principalement à l'encombrement stérique au niveau de l'atome de carbone de la fonction cétimine, conduit à utiliser des conditions plus énergétiques qui entraînent de la décomposition thermique de l'hydroxylamine siliée; on observe cependant la formation de l'oxime Ph₂C=NOSiMe₃ et d'aniline (Rdt. 28%).

L'obtention d'aniline au cours des réactions 1 et 2 est en faveur d'une évolution en deux étapes successives: addition suivie d'une élimination.

TABLEAU 1



Réaction N°	Hydroxylamine R ₃ SiONH ₂	Imine R'CH=NSiEt ₃	T (°C)	Durée (min)	Produit d'addition R'HC(NHSiEt ₃)NHOSiR ₃	Durée et T (°C) de décompos.	Oxime R'CH=NOSiR ₃	Rdt. (%)
3	Ib, R = Et	Xa, R' = Ph	25	10	XIa	1h, 90	VIIb	97
4	Ia, R = Me	Xb, R' = t-Bu	25	15	XIb	15 min/170	XIIa ^a	95
5	Ib, R = Et	Xb, R' = t-Bu	25	15	XIc	15 min/170	XIIb	89

^a L'oxime et la silylamine ne peuvent être séparées par distillation (mélange dosé par RMN : t-BuCH=NOSiMe₃, 56%; Et₃SiNH₂, 44%).

2. Imines *N*-siliciées

Il semble, ici encore, que seules les hydroxylamines monosiliciées réagissent avec les imines *N*-siliciées; en effet nous n'avons pas observé de réaction entre l'hydroxylamine $\text{Et}_3\text{SiONHSiEt}_3$ (IVb) et l'imine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiEt}_3$ (IXb), non plus qu'entre l'hydroxylamine $\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$ (V) et l'imine $\text{PhCH}=\text{NSiEt}_3$ (Xa).

Nous distinguerons le cas des aldimines *N*-siliciées de celui des cétimines *N*-siliciées.

(a) *Aldimines N-siliciées* $\text{R}'\text{CH}=\text{NSiEt}_3$. Les hydroxylamines monosiliciées, R_3SiONH_2 (I), réagissent rapidement, à température ambiante, avec les aldimines *N*-siliciées $\text{R}'\text{CH}=\text{N}-\text{SiEt}_3$ (X) en conduisant à un dérivé d'addition XI avec d'excellents rendements; par chauffage (90° XIa; 170° XIb et XIc), l'adduit se décompose en donnant l'oxime siliciée correspondante (VIIb, XIIa et XIIb; essais 3 à 5, Tableau 1).

Lorsque les groupes trialkylsilyles de l'imine X et de l'hydroxylamine I sont différents (éqn. 4), nous avons isolé encore une seule oxime siliciée XII possédant le groupe SiR_3 de l'hydroxylamine I de départ.

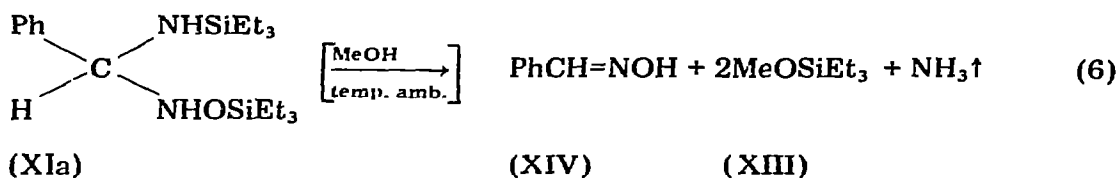
La structure des composés d'addition (XIa, XIb et XIc) a été déterminée par infrarouge, RMN et spectrographie de masse.

Les spectres infrarouges des trois composés présentent deux pics d'absorption très peu intenses à 3400 et 3270 cm^{-1} (XIa, XIb et XIc) et une bande intense à 890 (XIa) et 875 cm^{-1} (XIb et XIc). Par analogie avec les fréquences des vibreurs NH et NO dans les molécules $\text{CH}_3\text{NHSiEt}_3$, $\text{CH}_3\text{NHOSiMe}_3$ et $\text{CH}_3\text{NHOSiEt}_3$ [1e] nous affectons les absorptions précédentes respectivement à $\nu(\text{NH}_\alpha)$, $\nu(\text{NH}_\beta)$ et $\nu(\text{NO})$.

En RMN nous observons, dans les spectres des dérivés isolés, les signaux relatifs aux protons β et γ . Le signal du proton β couplé avec le proton γ ($J(\text{H}_\beta-\text{H}_\gamma) = 9$ cps) se situe vers 4.5 ppm et disparaît par addition d'eau lourde. La position du signal relatif au proton γ couplé avec les protons β et α ($J(\text{H}_\gamma-\text{H}_\alpha) = 9$ cps) dépend de la nature de R' , il est à 3.3 ppm pour $\text{R}' = t\text{-Bu}$ (XIb et XIc) et à 4.6 ppm pour $\text{R}' = \text{Ph}$ (XIa). Le pic du proton α est masqué, dans tous les cas, par le massif de résonance des protons du groupe SiEt_3 .

La spectrographie de masse confirme la structure de ces dérivés. Pour XIb ($\text{R}' = t\text{-Bu}$, $\text{R} = \text{Me}$), on observe les pics relatifs aux fragments $[\text{t-BuCH}(\text{NHOSiMe}_3)\text{NHSiEt}_2]^+$ m/e 275; $[\text{HC}(\text{NHOSiMe}_3)\text{NHSiEt}_3]^+$ m/e 247; $(\text{t-BuCHNHSiEt}_3)^+$ m/e 200; $(\text{SiEt}_3)^+$ m/e 115; $(\text{SiMe}_3)^+$ m/e 73 et $t\text{-Bu}^+$ m/e 57. Lorsque $\text{R}' = \text{Ph}$ (XIa), on observe les pics relatifs aux produits formés par la décomposition du produit d'addition, c'est à dire les spectres de masse de $[\text{PhCH}=\text{NOSiEt}_3]^+$ et de $[\text{Et}_3\text{SiNH}_2]^+$.

De plus nous constatons que la méthanolyse de XIa ($\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Et}$), réalisée à température ambiante, conduit à la formation de méthoxytriéthylsilane (XIII) et de benzaldoxime (XIV).



L'isolation des composés d'addition XI montre clairement que la formation d'oxime fait intervenir deux étapes; une addition suivie d'une élimination.

(b) *cétimines N-siliciées*. Nous avons également étudié l'action des hydroxylamines monosiliciées I sur quelques *cétimines N-trialkylsiliciées*. Compte tenu des résultats obtenus avec les aldimines *N-siliciées* et afin de préciser le type d'évolution de la réaction nous avons choisi des *cétimines N-trialkylsiliciées* dans lesquelles le groupement R'_3Si est différent de celui de l'hydroxylamine I (essais 7-9, Tableau 2).

Les réactions des *cétimines N-siliciées* sont plus lentes que celles des aldimines *N-siliciées* et il est nécessaire de chauffer pour obtenir les produits finaux dans des délais pas trop longs. Cette diminution de la réactivité des *cétimines siliciées* par rapport à celle des aldimines siliciées est sans doute liée, en dehors d'effets électroniques, à l'augmentation de l'encombrement stérique au niveau de l'atome de carbone de la fonction imine.

Nous n'avons pas pu isoler d'intermédiaire réactionnel, comme dans le cas des aldimines; cependant il nous a été possible de mettre en évidence leur intervention en suivant l'évolution de ces réactions par spectrographie RMN. Nous verrons d'ailleurs que ces réactions sont complexes.

Selon les cas, nous avons isolé une ou deux oximes siliciées. Ainsi (essai 7) par action de Me_3SiONH_2 (Ia) sur $Ph_2C=NSiEt_3$ (IXb) ou (essai 8) par action de Et_3SiONH_2 (Ib) sur $Ph(t-Bu)C=NSiMe_3$ (XVa) nous avons obtenu respectivement les oximes VIIIa et XVIb (voir Tableau 2).

Les produits formés au cours de ces deux réactions ont été isolés par distillation. Compte tenu, comme nous le verrons, de l'intervention de la réaction 10

TABLEAU 2

REACTION D'HYDROXYLAMINES MONOSILICIEES AVEC DES CETIMINES N-SILICIEES

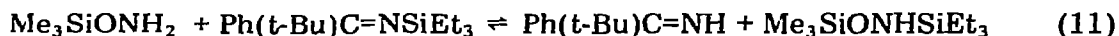
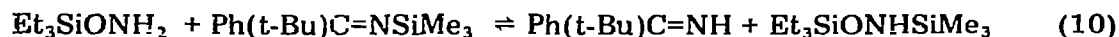
Réaction N ^c	Hydroxylamine R_3SiONH_2	Imine $R'_2C=NSiR_3$	$t(^{\circ}C)/durée$	Oxime		Silylamine ou (et) silazane
				$R'_2C=NOSiR_3$	Rdt. (%)	
7	Ia, R = Me	IXb, R' = Ph R = Et	90/3 h	VIIIa, R' = Ph R = Me	94	Et_3SiNH_2
8	Ib, R = Et	XVa, R'_2 = Ph, t-Bu R = Me	25/1j puis 70/2j	XVIb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et	84	Me_6Si_2NH
9	Ia, R = Me	XVb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et	60/2b puis 100/12b	XVIa, R'_2 = Ph, t-Bu R = Me; 60 ^b XVIb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et; 40 ^b	84	Et_3SiNH_2 Me_6Si_2NH
9'	Ia, R = Me	XVb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et	25/3j puis 60/16j	XVIa, R'_2 = Ph, t-Bu R = Me; 68 ^b XVIb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et; 32 ^b	a	Et_3SiNH_2 Me_6Si_2NH

^a Réaction suivie par voie spectrale (infrarouge et RMN), le rendement final n'a pu être établi. ^b Les proportions relatives des deux oximes ont été déterminées par CPV.

et des résultats de l'essai 16 il semble vraisemblable qu'au cours de la réaction (8) de très faibles quantités d'oxime $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NOSiMe}_3$ (XVIa), non décelées au cours de la distillation, se soient formées.

Par contre, nous avons constaté (essai 9) que l'action de $\text{Me}_3\text{SiONH}_2$ (Ia) sur $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NSiEt}_3$ (XVb) conduit à la formation de deux oximes, l'une *O*-triméthylsiliciée (XVIa), l'autre *O*-triéthylsiliciée (XVIb) dans les proportions respectives 60/40.

En suivant l'évolution de certaines de ces réactions 8 et 9, par voie spectrale (infrarouge et RMN) nous avons noté (10 et 11) la formation d'imine $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NH}$ (XVII) ($\nu(\text{NH})$ 3240, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1620 cm^{-1} , $\delta(\text{NH})$ 9,08 ppm) et d'hydroxylamines disiliciées dissymétriques IVa ($\delta(\text{NH})$ 4,4 ppm) et IIIb ($\delta(\text{NH})$ 4,6 ppm) (5-6): il s'établit les réactions équilibrées* d'échange 10 et 11.



Cette réaction d'échange intervient de façon plus importante avec une cétimine *N*-triméthylsiliciée (éqn. 10) qu'avec une cétimine *N*-triéthylsiliciée (éqn. 11) ce qui est en accord avec la différence de réactivité des liaisons $\text{N}-\text{SiMe}_3$ et $\text{N}-\text{SiEt}_3$.

Nous avons, d'autre part, mis en évidence la formation de composés qui disparaissent en fin de réaction. Dans les spectres RMN de ces milieux réactionnels, nous avons noté deux pics à 1,76 et 5,5 ppm. Nous les avons attribués à des protons portés par les atomes d'azote d'intermédiaire (s) d'addition de structure $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{NHSiR}''_3)\text{NHOSiR}_3$ ou $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{NH}_2)\text{NHOSiR}_3$ ($\text{R} \neq \text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}$) formés soit par réaction de R_3SiONH_2 (I) sur l'imine de départ $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NSiR}_3''$ ou sur l'imine $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NH}$ issue de la réaction d'échange (10 et 11) soit par réaction de l'hydroxylamine disiliciée $\text{R}_3\text{SiONHSiR}_3''$ sur l'imine $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NH}$.

Au cours de la réaction 8 qui fait intervenir 10, nous n'avons pas décelé la transposition de $\text{Et}_3\text{SiONHSiMe}_3$ (IVa), par contre dans la réaction 9 (qui fait intervenir 11), nous avons observé l'isomérisation de $\text{Me}_3\text{SiONHSiEt}_3$ (IIIb) en IVa)**. Cette transposition du dérivé IIIb est sans doute à l'origine de la formation de l'oxime XVIa dans cette réaction.

Les réactions d'échanges 10 et 11 que nous avons observées lors de l'action des hydroxylamines monosiliciées sur des cétimines *N*-siliciées, nous ont confirmé la nécessité d'étudier le comportement des imines en $\text{N}-\text{H}$ vis à vis des hydroxylamines siliciées.

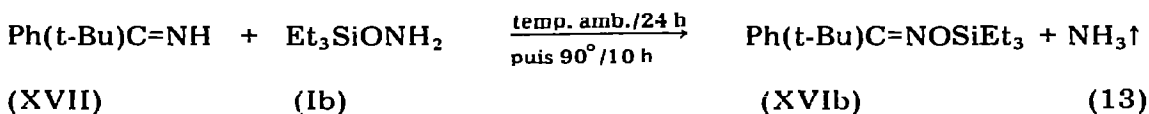
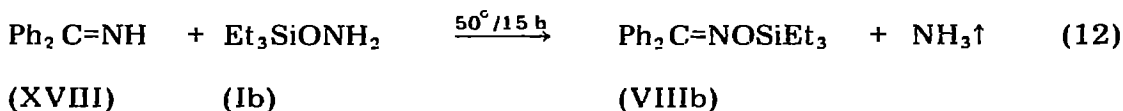
* La réaction inverse a lieu au cours de l'action de IVa ou IIIb sur l'imine XVIII comme nous le verrons en B. 2(b).

** Nous avons montré que les hydroxylamines disiliciées dissymétriques isomères $\text{R}_3\text{SiONHSiR}'_3$ et $\text{R}'_3\text{SiONHSiR}$, s'isomérisent thermiquement l'une en l'autre, avec des vitesses différentes [5].

B. Cas de cétimines non substituées sur l'atome d'azote: $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NH}$ ($\Sigma = \text{Ph}, t\text{-Bu}$)

Nous envisagerons successivement l'action de dérivés mono-, di- et trisiliciés de l'hydroxylamine avec les deux imines, (XVIII, $\Sigma = \text{Ph}$ et XVII, $\Sigma = t\text{-Bu}$).

1. Hydroxylamines monosiliciées. Par action de $\text{Et}_3\text{SiONH}_2$ (Ib) sur les imines XVIII et XVII, éqns. 12 et 13, nous avons isolé avec de très bons rendements (88 % et 86 %) les oximes correspondantes $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NOSiEt}_3$ (VIIIb) et $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NOSiEt}_3$ (XVIb)



Dans le cas de la réaction 12 nous avons obtenu l'oxime après chauffage à 50° durant 15 h. D'autre part, nous avons, tout d'abord, suivi l'évolution de la réaction 13 à température ambiante (24 h) par infrarouge et RMN, puis par chauffage à 90° (10 h) nous avons terminé la réaction. Ainsi, il nous a été possible de mettre en évidence l'intervention d'un produit intermédiaire XIX, instable thermiquement. En effet dans le spectre RMN du milieu réactionnel réalisé après 24 h à température ambiante, on note deux pics, à δ 5.5 et 1.76 ppm, dans le rapport d'intensité 1/2, qui disparaissent par échange avec D_2O et attribuables respectivement aux deux types α et β de protons NH du dérivé d'addition intermédiaire XIX: $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{NH}_{2\beta})\text{NH}_\alpha\text{OSiEt}_3$.

2. Hydroxylamines disiliciées. Nous considérerons successivement le cas d'une hydroxylamine symétrique puis celui d'hydroxylamines dissymétriques exemptes de leur isomère au départ (cf. Tableau 3).

(a) Hydroxylamine disiliciée symétrique $\text{Et}_3\text{SiONHSiEt}_3$ (IVb). L'hydroxylamine IVb réagit, à chaud, avec l'imine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ (XVIII) pour conduire à l'oxime correspondante VIIIb (Rdt. 75%) et à la silylamine Et_3SiNH_2 (Rdt. 80%) (Essai 14, Tableau 3). Cette réaction se révèle plus lente que la réaction 12.

(b) Hydroxylamines disiliciées dissymétriques. Avec les hydroxylamines disiliciées dissymétriques, essais 15 et 16 (Tableau 3) nous avons mis en évidence la caractère complexe des évolutions. Lors de l'action des hydroxylamines disiliciées dissymétriques $\text{Me}_3\text{SiONHSiEt}_3$ (IIIb) et $\text{Et}_3\text{SiONHSiMe}_3$ (IVa) sur l'imine $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NH}$ (XVII), nous avons obtenu, dans chaque cas, les deux oximes $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NOSiMe}_3$ (XVIa) et $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NOSiEt}_3$ (XVIb) en proportions respectives 21/79 et 5/95 (% relatifs déterminés par CPV).

Aux températures utilisées, les réactions sont lentes. Nous avons suivi leur évolution par infrarouge et RMN. Nous avons constaté lors de la réaction 16 l'intervention de la réaction d'échange 10 (A.2 (b)) dès le début de la réaction, toutefois les quantités de Ib et de XVa sont faibles. La réaction d'échange 11 se fait plus difficilement au cours de la réaction 15 ce qui entraîne de très faibles proportions des produits Ia et XVb dans le milieu réactionnel (le produit XVb est décelé uniquement par infrarouge à partir de la bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ dont le coefficient d'extinction molaire ϵ est fort dans le produit pur).

TABLEAU 3

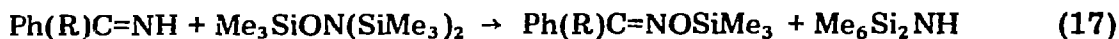
ACTION D'HYDROXYLAMINES DISILICIÉES SUR DES CETIMINES NON SILICIÉES

Réaction N°	Hydroxylamines $R_3SiONHSiR''_3$	Imine $R'_2C=NH$	$t(^{\circ}C)$ et durée	Oximes	
				$R'_2C=NOSiR_3$	pourcentage relatifs (CP ¹)
14	IVb, R = Et R'' = Et	XVIII, R' = Ph	60/12 h puis 80/4 h	VIIb, R' = Ph R = Et	100
15	IIIb, R = Me, R'' = Et	XVII, R'_2 = Ph, t-Bu	60/2 h puis 80/26 h et 90/23 j	XVIa, R'_2 = Ph, t-Bu R = Me XVIIb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et	21 79
16	IVa, R = Et R'' = Me	XVII, R'_2 = Ph, t-Bu	60/14 j	XVIIb, R'_2 = Ph, t-Bu R = Et XVIa, R'_2 = Ph, t-Bu R = Me	95 5

Nous avons également mis en évidence par RMN dans le cas des deux réactions 15 et 16 la formation de produits d'addition intermédiaires $Ph(t-Bu)C(NHSiR'_3)NHOSiR_3$ ou $Ph(t-Bu)C(NH_2)NHOSiR_3$ ($R \neq R' = Me, Et$) issus de réactions analogues à celles mentionnées précédemment (A. 2 (b)). Nous notons, en effet, sur les spectres RMN des milieux réactionnels les pics à 1.76 et 5.5 ppm.

D'autre part, nous avons observé au cours de ces réactions, la transposition des deux hydroxylamines disiliciées dissymétriques (IVa et IIIb). Cette isomérisation est observée par RMN* quatre jours après la mise en contact des réactifs pour le dérivé $Me_3SiONHSiEt_3$ (IIIb) (cas de la réaction 15) elle est accompagnée de la réaction d'échange 10. Pour le dérivé $Et_3SiONHSiMe_3$ (IVa) (cas de la réaction 16), elle se manifeste au bout de trois jours à 60° ce qui doit entraîner l'intervention de la réaction d'échange 11. Cependant nous n'avons pas observé, par RMN, la formation d'imine $Ph(t-Bu)C=NSiEt_3$ (XVb) (absence des pics relatif à t-Bu δ 1.13 ppm et à $SiEt_3$ δ 0.2 à 1 ppm) et par conséquent la participation de la réaction 11 (comme nous le confirme le résultat final) doit être faible.

3. *Hydroxylamine trisiliciée $Me_3SiON(SiMe_3)_2$ (V)*. L'hydroxylamine trisiliciée V réagit très facilement avec les imines $Ph_2C=NH$ (XVIII) et $Ph(t-Bu)C=NH$ (XVII). La réaction, fortement exothermique, est quasi-instantanée avec $Ph_2C=NH$ (XVIII), par contre avec l'imine $Ph(t-Bu)C=NH$ (XVII) un léger chauffage est nécessaire (1 h à 50°). Ces réactions conduisent aux oximes O-triméthylsiliciées VIIa et XVIa et à l'hexaméthylidisilazane avec de bons rendements.



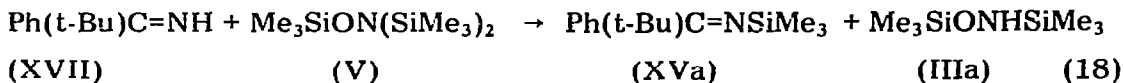
* Nous n'avons pu suivre par suite de cause matérielle l'évolution de la réaction par RMN qu'à partir du 4ème jour.

TABLEAU 4

COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS LORS DE L'ACTION DE R_3SiONH_2 SUR LES CETIMINES SILICIEES A CEUX OBTENUS LORS DE L'ACTION DE $R_3SiONHSiR'_3$ SUR LES CETIMINES EN $>C=NH$

Réaction No.	Produits de départ	Temp (°C) et durée	Vitesse de réaction	Oxime normalement attendue	Produits obtenus (proportion)
13	$Ph(t-Bu)C=NSiMe_3 + Et_3SiONHSiMe_3$ (IVa)	pas de réaction			
8	$Et_3SiONH_2 + Ph(t-Bu)C=NH$ (b) (XVII) $Ph(t-Bu)C=NSiMe_3 + Et_3SiONH_2$ (XVa) (Ib)	temp. amb./24 h puis 90/10 h 25/1 h puis 70/2 j	assez rapide	$Ph(t-Bu)C=NOSiEt_3$ (XVIb) XVIb	XVIa/XVIb (0/100 on ε/100—ε) XVIb XVIa/XVIb (5/95)
10	$XVa + Ib \rightleftharpoons IVa + XVII$	60/14 j	lente	XVIb	
16	$Et_3SiONHSiMe_3 + Ph(t-Bu)C=NH$ (IVa) (XVII)				
isomérisation $IVa \rightleftharpoons IIb$					
15	$Me_3SiONHSiEt_3 + Ph(t-Bu)C=NH$ (IIb) (XVII)	60/2 h puis 80/26 h et 90/23 j	très lente	$Ph(t-Bu)C=NOSiMe_3$ (XVIa)	XVIa/XVIb (21/79)
11	$IIIb + XVII \rightleftharpoons XVb + Ia$				
9	$Ph(t-Bu)C=NSiEt_3 + Me_3SiONH_2$ (XVb) (Ia)	60/2 h puis 100/12 h 25/3 j puis 60/16 j	assez lente	XVIa	XVIa/XVIb (60/40)
9'	$XVb + Ia$		assez lente	XVIa	XVIa/XVIb (68/32)
	$Ph(t-Bu)C=NSiEt_3 + Me_3SiONHSiEt_3$ (XVb) (IIIb) $Me_3SiONH_2 + Ph(t-Bu)C=NH$ (Ia) (XVII)	pas de réaction			XVIa

Nous avons observé, en suivant l'évolution de la réaction par infrarouge et RMN, lorsque $R = t\text{-Bu}$, la formation, à température ambiante, d'un peu d'imine $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (XVa) ($\delta(\text{SiMe}_3) -0.2$ ppm) ce qui indique l'intervention, faible cependant, de la réaction d'échange 18.



Cette imine siliciée (XVa) est mise en évidence, en très faible proportion, dans les produits de la distillation. Le fait que les hydroxylamines disiliciées et trisiliciées ne réagissent pas avec les imines siliciées (A.2) et la lenteur des réaction des hydroxylamines disiliciées avec les imines non substituées nous amènent à considérer la réaction d'échange 18 comme une réaction secondaire de l'attaque de l'imine XVII par $\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$ (V).

III. Discussion

1. Action de $R_3\text{SiONH}_2$ (I) sur les aldimines *N*-substituées (X) et (II)

Les résultats que nous avons obtenus lors de l'action des hydroxylamines monosiliciées $R_3\text{SiONH}_2$ (I) ($R = \text{Me}, \text{Et}$) sur les aldimines *N*-siliciées $R'\text{CH}=\text{NSiEt}_3$ (X), ($R' = \text{Ph}, t\text{-Bu}$), montrent clairement que la formation de oximes siliciées fait intervenir une réaction d'addition de la liaison NH sur la double liaison C=N de l'imine par attaque nucléophile de l'atome de carbone de cette double liaison par l'atome d'azote de l'hydroxylamine monosiliciée $R_3\text{SiONH}_2$ (I).

Il doit en être de même dans le cas de la réaction (plus facile que les précédentes) de $\text{Et}_3\text{SiONH}_2$ (Ib) sur l'aldimine $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (II).

2. Action de $R_3\text{SiONH}_2$ (I) sur les cétimines *N*-siliciées (IXb, XVa et XVb)

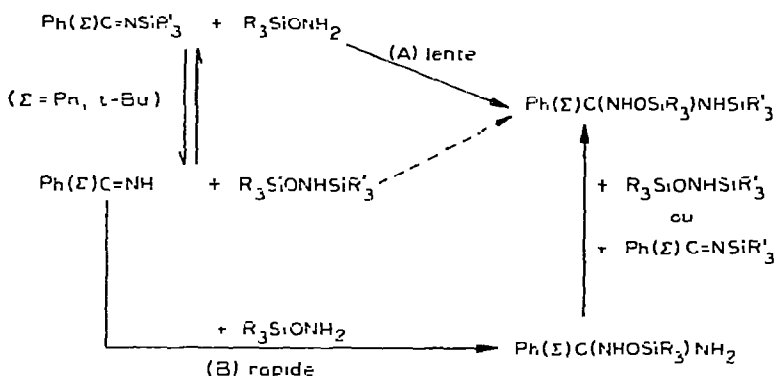
Les réactions des hydroxylamines monosiliciées $R_3\text{SiONH}_2$, avec les cétimines *N*-trialkylsiliciées, $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NSiR}'_3$, ($\Sigma = \text{Ph}, t\text{-Bu}$) sont beaucoup plus lentes que les réactions précédentes. Ce ralentissement est certainement lié à l'encombrement stérique qui existe au niveau de l'atome de carbone de la fonction imine.

De ce fait, la réaction d'échange peut s'établir. Elle intervient de façon plus importante avec une cétimine *N*-triméthylsiliciée (réaction 10) qu'avec une cétimine *N*-triéthylsiliciée (réaction 11) ce qui est en accord avec la différence de réactivité des liaisons $\text{N}-\text{SiMe}_3$ et $\text{N}-\text{SiEt}_3$.

D'autre part, au cours de la réaction 16, nous n'avons décelé la formation d'adduits qu'après l'intervention de la réaction d'échange. En dehors de la réaction d'addition A (Schéma 1) de $R_3\text{SiONH}_2$ sur l'imine $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NSiR}'_3$, relativement lente cette fois, on peut penser qu'à la suite de la réaction d'échange des réactions d'addition sur l'imine $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NH}$ formée se produisent et que la réaction d'addition B de $R_3\text{SiONH}_2$ sur $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NH}$ est plus facile que la réaction directe A.

Compte tenu des résultats acquis lors de l'action des hydroxylamines mono- et di-siliciées sur les imines en $\text{>C}=\text{NH}$ et de l'absence de réaction entre l'hydroxylamine $\text{Et}_3\text{SiONHSiEt}_3$ (IVb) et l'imine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiEt}_3$ (IXb), nous pensons que les réactions des hydroxylamines monosiliciées sur les cétimines $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NSiR}'_3$ procèdent essentiellement par addition de l'hydroxylamine $R_3\text{SiONH}_2$ sur l'imine

Schéma 1



$\text{>C}=\text{NH}$. L'adduit formé $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}(\text{NHOSiR}_3)\text{NH}_2$ serait silylé soit par l'hydroxylamine disiliciée soit par l'imine siliée de départ (Schéma 1).

La comparaison des réactions 8 et 9 (Tableau 4) met en évidence l'influence du facteur stérique au niveau de l'atome d'azote de la fonction imine. La lenteur de la réaction 9' permet, de façon successive, l'établissement de la réaction d'échange 11, de la réaction d'isomérisation et de la réaction 10. Il en résulte la formation, à côté de l'oxime normalement attendue (XVIa), de l'oxime XVIb (cf. Tableau 4).

3. Action de $\text{Et}_3\text{SiONH}_2$ sur les cétimines $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NH}$ (XVII et XVIII)

Les résultats acquis au cours de la réaction 13 (B.1) nous conduisent à envisager que la réaction procède en deux étapes: addition de la liaison NH de l'hydroxylamine sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ de l'imine suivie de l'élimination d'ammoniac.

L'accroissement du facteur stérique au niveau de l'atome de carbone rend la réaction assez lente.

4. Action des hydroxylamines disiliciées sur les cétimines $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NH}$

D'une façon générale, ces réactions 14–16 (B.2) sont nettement plus lentes que les précédentes (12 et 13) (B.1). La lenteur de la réaction d'addition (éventuelle) rendrait la réaction d'échange concurrentielle.

La différence de vitesse de réaction de IIIb et IVa et le fait d'obtenir l'oxime $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NOSiEt}_3$ (XVIb) prépondérante pour la réaction 15 suggère que l'addition de IIIb sur XVII ne doit guère intervenir.

Il paraît vraisemblable qu'il puisse en être de même avec IVa et XVII pour la réaction 16.

De façon générale, les réactions des hydroxylamines disiliciées avec les imines en $\text{C}=\text{NH}$ paraissent faire intervenir surtout l'addition des hydroxylamines monosiliciées (issues de la réaction d'échange 10 ou 11) soit sur l'imine en $\text{>C}=\text{NH}$, soit sur l'imine siliée $\text{>C}=\text{NSi}$ alors apparue. Les hydroxylamines disiliciées doivent jouer essentiellement le rôle d'agent silylant soit de l'imine en $\text{>C}=\text{NH}$ de départ soit de l'un des adduits alors formés (Schéma 1).

La réaction 15 implique deux évolutions concurrentielles: soit isomérisation de IIIb en IVa suivie de l'échange 10 et finalement action de $\text{Et}_3\text{SiONH}_2$ sur les imines $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (XVa) et $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NH}$ (XVII), soit échange 11 et

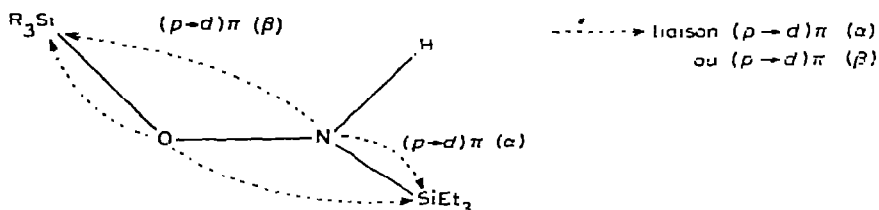
action de $\text{Me}_3\text{SiONH}_2$ sur $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NSiEt}_3$ XVb et $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{NH}$ (XVII). Les proportions relatives de XVIa et XVIb formées au cours de cette réaction montre que la première évolution intervient de façon prépondérante.

5. Action de $\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$ (V) sur $\text{Ph}(\Sigma)\text{C}=\text{NH}$

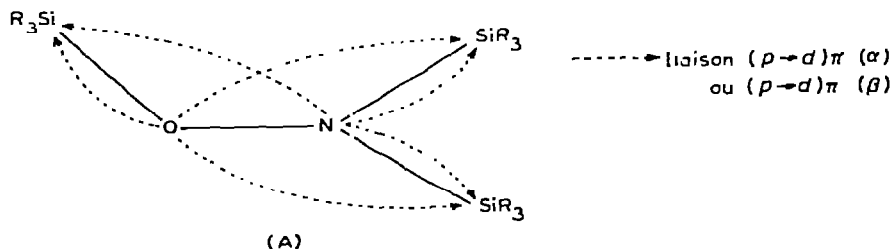
Nous avons observé une réactivité inattendue de l'hydroxylamine trisiliciée V vis à vis de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$, l'ordre de réactivité des hydroxylamines siliciées est: trisiliciée > monosiliciées > disiliciées.

La faible réactivité des hydroxylamines disiliciées par rapport aux hydroxylamines monosiliciées pourrait s'expliquer par la diminution du caractère nucléophile de l'azote et par l'augmentation du facteur stérique au niveau de cet atome du fait de la présence d'un groupe SiR'_3 lié à l'azote.

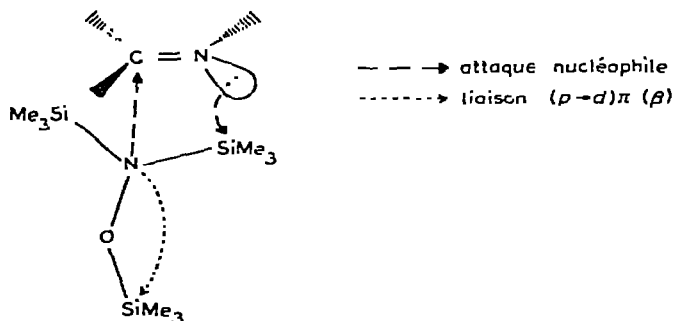
En effet dans les hydroxylamines disiliciées interviennent, des liaisons $(p \rightarrow d)\pi$ (α) et $(p \rightarrow d)\pi$ (β) [5 et 1e] qui, en utilisant la paire libre de l'azote, diminuent le caractère nucléophile de cet atome.



Dans les dérivés trisiliciés de l'hydroxylamine, le facteur stérique est renforcé, l'encombrement au niveau de l'azote est augmenté.



De plus, la structure A implique une diminution du caractère nucléophile de l'azote par intervention d'une nouvelle liaison $(p \rightarrow d)\pi$ (α) N—Si. Ces observations laisseraient attendre une réactivité de V inférieure à celle de IIIb ou de IVa. Or c'est nettement l'inverse qui se produit.



On est conduit à envisager qu'il pourrait intervenir une assistance électrophile l'un des atomes de silicium lié à l'atome d'azote ce qui renforcerait en même temps le caractère électrophile du carbone de la fonction imine, d'où la facilité de la réaction d'addition.

Partie expérimentale

Les spectres infrarouges ont été réalisés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 457, les spectres RMN ont été enregistrés, en solution dans CCl_4 avec le TMS en référence interne, à l'aide d'un appareil Varian A 60.

A. Imines de départ

1. Imines *N*-arylées

PhCH=NPh a été préparée selon la méthode de Bigelow et Eatough [7], F. 52° ; $\text{Ph}_2\text{C=NPh}$ a été obtenue selon le mode opératoire proposé par Engler et Heine [8], F. 117° .

2. Imines *N*-siliciées

(a) Aldimines *N*-siliciées. RCH=NSiEt_3 (X) ont été préparées par action de HSiEt_3 sur $\text{RC}\equiv\text{N}$ en présence de ZnCl_2 [9] (Tableau 5).

(b) Cétimines *N*-siliciées. $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C=NSiMe}_3$ (XVa) a été préparée par action d'un mélange de $t\text{-BuC}\equiv\text{N}$ (0.2 mole) et de PhCl (0.2 mole) sur du sodium dispersé (0.4 atome-g) en suspension dans de l'éther et condensation ensuite du triméthylchlorosilane [10] (Rdt. 49%; Eb. $69\text{-}72^\circ/0.5$ mm Hg, n_D^{20} 1.4855, d_4^{20} 0.833, $\nu(\text{C=N})$ 1670 cm^{-1} , $\delta(\text{SiMe}_3)$ -0.2 ppm).

$\text{Ph}_2\text{C=NSiEt}_3$ (LXb) a été préparée selon le mode opératoire précédent en utilisant Et_3SiCl au lieu de Me_3SiCl (Rdt. 42%, Eb. $150^\circ/3$ mm Hg, n_D^{20} 1.011, $\nu(\text{C=N})$ 1666 cm^{-1}).

$\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C=NSiEt}_3$ (XVb) a été synthétisée par échange de groupe trialkylsilyle entre l'imine $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{C=NSiMe}_3$ (XVa) et Et_3SiCl . Un mélange équimolaire des deux réactifs est chauffé à 150° ; le triméthylchlorosilane est distillé au fur et à mesure de sa formation. La réaction dure 20 h (Rdt. 44%, Eb. $116^\circ/0.5$ mm Hg, n_D^{20} 1.4946, d_4^{20} 0.718, $\nu(\text{C=N})$ 1670 cm^{-1} , $\delta(\text{SiEt}_3)$ 0 à 1 ppm).

3. Imines non substituées

Les cétimines $\text{Ph}(\Sigma)\text{C=NH}$ ($\Sigma = t\text{-Bu}$ (XVII), Ph (XVIII)) sont aisément obtenues à température ordinaire par méthanolyse de leur dérivé *N*-triméthylsiliciée [10] (Tableau 6).

TABLEAU 5

Imine	Eb ($^\circ\text{C}/\text{mm Hg}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt. (%)
Xa	103/1	1.5103	0.923	52
Xb	92-93/25	1.4341	0.809	45

TABLEAU 6

Imine	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt. (%)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{NH})$ (ppm)	$\delta(\text{t-Bu})$ (ppm)
XVIII	135/1	1.6159		97	1600		
XVII	63/0.5	1.5120	0.931	98	1620	9.08	1.20

B. Hydroxylamines siliciées

1. Hydroxylamines monosiliciées R_3SiONH_2 (I)

Elles ont été préparées par silylation soit par $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{NH}$ (0.53 mole) soit par Et_3SiNH_2 (1 M) de l'hydroxylamine libérée de son chlorhydrate (1.1 mole) dans le milieu réactionnel par une trialkylamine dont le choix est déterminé par le point d'ébullition de l'hydroxylamine R_3SiONH_2 attendue: Pr_3N (1.16 mole) est utilisé pour $\text{Me}_3\text{SiONH}_2$ et Et_3N (1.3 mole) pour $\text{Et}_3\text{SiONH}_2$ [1d et 1e] (Tableau 7).

2. Hydroxylamines disiliciées

Les hydroxylamines disiliciées ont été préparées par silylation des hydroxylamines monosiliciées par un trialkylchlorosilane (méthode A) [5] ou par un *N*-trialkylsilyldiphénylcéténimine (méthode B) [6]. (Tableau 8).

3. Hydroxylamine trisiliciée $\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$ (V).

V a été préparé par action de $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$ sur le sulfate d'hydroxylamine [11].

C. Action des hydroxylamines siliciées sur les imines

1. Appareillage et mode opératoire

L'imine est introduite dans un ballon de 100 cm^3 , préalablement rempli d'argon sec, équipé d'un tube en Y rodé portant un réfrigérant ascendant et une ampoule à brome au moyen de laquelle on introduit le dérivé silicié de l'hydroxylamine. L'ampoule à brome et le réfrigérant sont reliés à une colonne à CaCl_2 . Des quantités stoechiométriques d'imine et d'hydroxylamine siliciée sont utilisées.

TABLEAU 7

Hydroxylamine	t (°C) de la réaction	durée (h)	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt. (%)	$\nu(\text{NH}_2)$ (cm^{-1})	$\delta(\text{NH}_2)$ (ppm)
1a	50	4	60/160	1.4045	0.860	96	3410 3325 3360 3180	5.1
1b	50	4	78-80/25	1.4390	0.890	82.5	3400 3320 3262 3160	5.1

TABLEAU 8

Hydroxylamine	Eb(°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt. (%)		$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{NH})$ (ppm)
				méthode A	méthode B		
IIb	47/0.3	1.4345	0.863	54.5	68	970	4.68
IVa	45/0.2	1.4348	0.857	44.5	72	980	4.46
IVb	99/1	1.4465	0.873		80	975	4.65

TABLEAU 9

CARACTERISTIQUES DES DERIVES INTERMEDIAIRES D'ADDITION (XIa, XIb et XIc)

Interméd. d'addition	Eb (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt.(%)	Cond. decomp. (°C/duree)	Oxime	Rdt. (%)
XIa	< 60/10 ⁻³	1.4942	0.913	92	90/1 h	VIIb	97
XIb	98-99/0.5	1.4416	0.906	86	170/15 min	XIIa	a
XIc	70/10 ⁻³	1.4415	0.845	84	170/15 min	XIIb	89

^a Non séparé de Et₃SiNH₂ par distillation

TABLEAU 10

CARACTERISTIQUES DES OXIMES SILICIÉES OBTENUS

Réaction	Oxime	Eb(°C/mmHg) ou F(°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt.(%)
1	PhCH=NOSiEt ₃	103-106/0.5	1.5193	0.951	94
2	Ph ₂ C=NOSiEt ₃	130/0.5 ^a			28 ^b
3	PhCH=NOSiEt ₃	108/0.5	1.5127	0.955	97
4	t-BuCH=NOSiMe ₃	64/25 ^c			
5	t-BuCH=NOSiEt ₃	120/25	1.4373	0.888	89
7	Ph ₂ C=NOSiMe ₃	132-135/0.8, F. 33 ^c			94
9	Ph(t-Bu)C=NOSiMe ₃	84/0.6	1.4766	0.963	84
	Ph(t-Bu)C=NOSiEt ₃	112/0.6	1.4849	0.910	
8	Ph(t-Bu)C=NOSiEt ₃	90-92/0.3	1.4846	0.907	84
12	Ph ₂ C=NOSiEt ₃	150-153/0.6	1.5503	0.997	88
13	Ph(t-Bu)C=NOSiEt ₃	98/0.1	1.4846	0.907	86
14	Ph ₂ C=NOSiEt ₃	125-128/0.5	1.5488	0.995	75
17a	Ph ₂ C=NOSiMe ₃	F. 33			80
17b	Ph(t-Bu)C=NOSiMe ₃	67-69/0.3	1.4772	0.962	86

^a Oxime non séparée de Ph₂C=NPh de départ par distillation. ^b Rdt. en aniline formée. ^c Non séparée de Et₃SiNH₂ par distillation.

2. Identification des produits formés

Les produits formés ont été identifiés par analyse élémentaire ainsi que par leur spectre infrarouge (film) et RMN (ref. TMS, solvant CCl_4).

3. Caractéristiques des produits obtenus

Les caractéristiques des produits obtenus sont mentionnés dans les Tableaux 9 et 10.

Remarque. Par spectrographie infrarouge, on peut aisément différencier dans un milieu réactionnel les oximes *O*-triéthylsiliciées de leurs homologues *O*-triméthylsiliciées. En effet les spectres infrarouges des oximes *O*-triéthylsiliciées présentent deux bandes très intenses l'une vers $920\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ l'autre vers 850 cm^{-1} attribuables respectivement à $\nu(\text{NO})$ et $\nu(\text{Si-O})$. Par contre les oximes *O*-triméthylsiliciées présentent dans cette région spectrale trois bandes très intenses à $920\text{-}940$; 870 et 850 cm^{-1} attribuables à $\nu(\text{NO})$, à une bande résultant du couplage $\nu(\text{SiO})$, $r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$ (rockings parallèles des groupements CH_3 liés à l'atome de silicium

Bibliographie

- 1 (a) E. Fraignet, F. Duboudin, C. Jarry et F. Dabescat C.R. Acad. Sci. Paris, 270 (1970) 240.
(b) C. Jarry, Thèse de 3^e cycle, Bordeaux, 1970.
- (c) E. Fraignet, F. Duboudin, C. Jarry, F. Dabescat, G. Vinçon et F. Moulmes, Bull. Soc. chim. Fr., (1971) 33.
- (d) E. Fraignet, F. Duboudin, C. Jarry, G. Vinçon et F. Dabescat, Angew. Chem., Intern. Ed., sous presse.
- (e) F. Duboudin, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux, 1973.
- 2 (a) Bruzau, Ann. Chem., 11, 1 (1934) 332.
(b) Ramart-Lucas et M.F. Salmon-Legagneur, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 43 (1928) 321.
(c) Ramart-Lucas et M. Anagnostopoulos, Bull. Soc. Chim., Fr., 4, 43 (1928) 1345.
(d) C.R. Hauser et A.E. Brodhag, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 3024.
(e) C.R. Hauser et D.S. Hoffenberg, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 4885.
(f) K. Koehler, W. Sandstrom et E.H. Cordes, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 2413.
- 3 (a) Feth et Davies, Ber., 24 (1891) 3546.
(b) Baum, Ber., 28 (1895) 3207.
(c) V. Meyer, Ber., 29 (1896) 830.
(d) E.P. Kohler et R. Baltzly, J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932) 4015.
- 4 (a) M. Martinoff, C.R. Acad. Sci. Paris, 233 (1939) 878.
(b) M. Martinoff, Bull. Soc. Chim. Fr., (1952) 1056.
- 5 (a) F. Duboudin, E. Fraignet, G. Vinçon et F. Dabescat, C.R. Acad. Sci. Paris, 276 (1973) 1469.
(b) G. Vinçon, Thèse de 3^e cycle, Bordeaux, 1972.
- 6 J.P. Llonch, F. Duboudin, G. Vinçon, F. Dabescat et E. Fraignet, J. Organometal. Chem., 52 (1973) C24.
- 7 L.A. Bigelow et H. Eatough, Synthèses Organiques, tome 1, p. 135, Masson Ed., Paris, 1935.
- 8 C. Engler et H. Heine, Chem. Ber., 6 (1873) 642.
- 9 R. Galas, E. Fraignet et A. Bazoum, C.R. Acad. Sci., Paris, 252 (1961) 240.
- 10 J.P. Llonch et E. Fraignet, Mém. Soc. Sci. Phys. Nat. Bordeaux, Congrès A.F.A.S. 1968.
- 11 K. Witke, R. Reich et K. Kriegsmann, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 37.