

Preliminary communication

SILYLATION D'UN CHLORURE D'IMINOYLE. APPLICATION A LA SYNTHÈSE D'UN ACYLSILANE

PAUL BOURGEOIS

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, 33405 Talence (France)

(Recu le 4 avril 1974)

Summary

N-Phenylpivalimidoyl chloride reacts with Me_3SiCl , Mg, and basic solvents to yield either C- and N-disilylated amine (in HMPA) or C-silylated imine (in THF); the latter gives trimethylsilyl pivalyl ketone on hydrolysis.

Il existe de nombreuses analogies entre les propriétés des chlorures d'iminoyles et celles des chlorures d'acides, par exemple une grande tendance à donner des réactions de substitution de l'atome d'halogène. On peut citer, entre autres, l'alcoolyse ou l'ammonolyse.

Il a été également signalé que les chlorures d'iminoyles pouvaient donner des réactifs de type "organomagnésien" qui, après hydrolyse, conduisaient aux aldimines correspondantes [1].

Cette propriété laisse supposer qu'il doit être possible de réaliser la silylation de ces chlorures d'iminoyles: en effet, il a été montré au laboratoire que divers composés comportant des liaisons C—Cl [2,3,4], réagissent sur le magnésium et les organochlorosilanes en présence de solvants basiques (HMPT, THF, éthers) pour conduire aux dérivés C-siliciés correspondants (réactions qui peuvent être interprétées en envisageant des intermédiaires organomagnésiens).

Par ailleurs, il a été également montré, au laboratoire, qu'en présence d'un des réactifs ci-dessus (Mg, R_3SiCl , HMPT) il était possible d'additionner des groupes siliciés au système C=N des aldimines et cétimines; ceci a permis la synthèse d'amines C-siliciées [5].

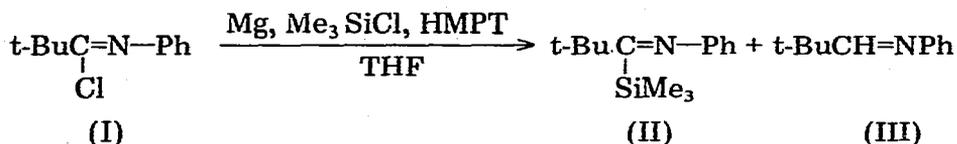
Compte-tenu de ces résultats nous avons étudié la silylation du chlorure de *N*-phényl pivalimidoyl. Ce composé a été choisi car il peut être synthétisé aisément, ce qui n'est pas toujours le cas pour les autres homologues aliphatiques, en particulier ceux comportant des hydrogènes en β de la liaison C—Cl qui peuvent donner lieu à diverses réactions secondaires (formation d'amidines [6], déchlorhydratation conduisant notamment à des cétène-imines [7]). De plus ce chlorure pivalique était susceptible de conduire à des dérivés siliciés alipha-

tiques ce qui permettrait d'étendre le champ d'application de cette méthode de silylation qui a déjà donné de très nombreux résultats en série aromatique, éthylénique ou acétylénique [4].

Suivant les proportions de réactifs mis en présence, nous obtenons soit une imine C-siliciée (substitution de l'atome de chlore par SiMe_3), soit une amine C et N disiliciée (fixation d'un groupement silicié et d'un atome d'hydrogène sur le système $\text{C}=\text{N}$ de l'imine C-siliciée formée initialement).

1. Formation d'imine C-siliciée

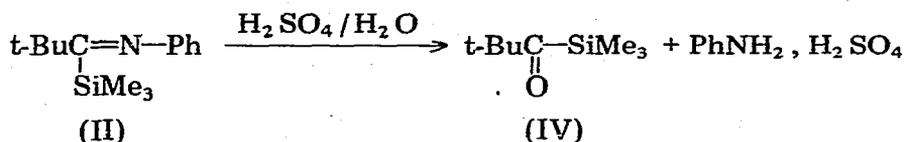
Lorsque les réactifs sont pris en quantité stœchiométrique et qu'on utilise le THF comme solvant, le produit prépondérant est l'imine C-siliciée II (Rdt. 65 %). On note également la formation d'aldimine III (Rdt. 15 %):



Le composé III pourrait provenir d'une protonation de l'intermédiaire réactionnel du fait de l'encombrement du groupe t-Bu (des réactions de ce type ont déjà été observées avec les solvants que nous utilisons [5]).

A notre connaissance II n'était pas connu (Eb. $85-86^\circ/0.7$ mm Hg; RMN $\delta(\text{t-Bu})$ 1.2 ppm; $\delta(\text{SiMe}_3) \approx 0.01$ ppm).

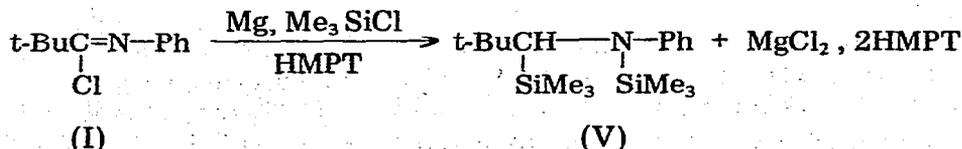
Comme les imines purement organiques, II est hydrolysé en milieu acide, et conduit à la "cétone" α -siliciée correspondante: IV (acylsilane, Rdt. 90 %):



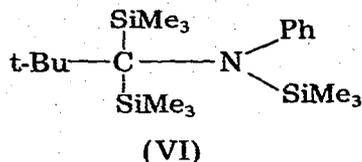
La "cétone" IV présente les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que celle décrite par Corey et al. [8]. Ces auteurs obtiennent ce composé par lithiation suivie de silylation du dithiane correspondant au pivalaldéhyde. L'hydrolyse du dithiane silicié conduit à l'acylsilane IV (Eb. $58-60^\circ/25$ mm; IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1637 cm^{-1} ; RMN $\delta(\text{t-Bu})$ 1 ppm; $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.2 ppm.)

2. Formation d'amine

Cette réaction a lieu de manière prépondérante lorsqu'on utilise des quantités doubles de Mg et de Me_3SiCl par rapport au chlorure d'iminoyle, le HMPT étant pris en grand excès:

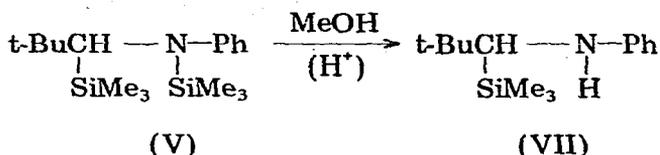


On aurait pu attendre au lieu du composé V le dérivé trisilicié VI.



Toutefois ce dernier serait très encombré et ceci explique la protonation au niveau du carbone fonctionnel. Un résultat analogue a été observé avec une imine disubstituée [5].

Traité par le méthanol en milieu acide, V conduit à l'amine secondaire correspondante VII:



A notre connaissance V et VII n'étaient pas décrits:

(V) Eb. 147–149°/2 mm; RMN δ (t-Bu) 0.8 ppm; δ (SiMe₃) 0.0 et 0.2 ppm; δ (H) 2.8 ppm. (VII) Eb. 105–107°/2 mm; RMN δ (t-Bu) 0.8 ppm; δ (SiMe₃) \approx 0.01 ppm; δ (H) 2.6 ppm; δ (NH) = 3.3 ppm.

Conclusion

Cette réaction de silylation partielle d'un chlorure d'iminoyle conduisant facilement à l'imine siliciée correspondante peut vraisemblablement être généralisée aux autres halogénures de ce type et constituer ainsi une bonne méthode de synthèse des acylsilanes.

Bibliographie

- 1 S. Patai, *The Chemistry of the Carbon Nitrogen double bond*. Interscience New York, 1970, p. 641; H. Staudinger, *Ber.*, 41 (1908) 2217.
- 2 J. Dunoguès, R. Calas, J. Malzac, N. Duffaut et C. Biran, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C1.
- 3 J. Dunoguès, E. Jousseau et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 377.
- 4 J.-P. Picard, P. Bourgeois, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C49; J. Dunoguès, M. Bolourchian, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 157.
- 5 C. Biran, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 22.
- 6 J. Von Braun, F. Jostes et A. Heymons, *Ber.*, 60 (1927) 92.
- 7 C.L. Stevens et J.C. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4398.
- 8 E.J. Corey, D. Seebach et R. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 434.