

NOUVELLES MÉTHODES DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES

XIV. SILYLATION D'AMIDES α -ÉTHYLÉNIQUES

M. BOLOURTCHIAN*, P. BOURGEOIS, J. DUNOGUÈS, N. DUFFAUT et R. CALAS

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 25 mars 1972)

SUMMARY

Trimethylchlorosilane reacts with various *N,N*-disubstituted cinnamic or methacrylic amides, in hexamethylphosphotriamide and in the presence of magnesium to give products which are disilylated in the 1,4-positions of the conjugated system.

On hydrolysis these products form amides which are silylated in the position β with respect to the carbonyl group. A mechanism is proposed to explain these reactions which occur with good yields.

RÉSUMÉ

En présence de magnésium et dans l'hexaméthylphosphorotriamide, le triméthylchlorosilane réagit sur divers amides *N,N*-disubstitués de type cinnamique ou méthacrylique pour donner une disilylation en 1,4 du système conjugué.

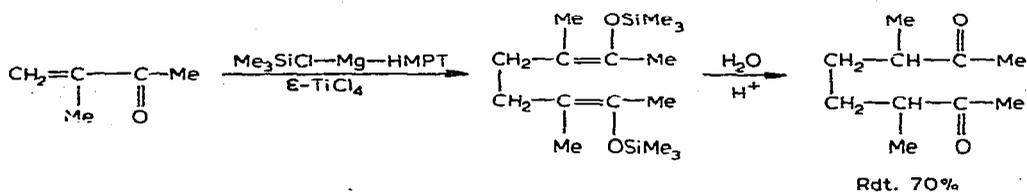
L'hydrolyse des produits formés conduit aux amides siliciés en β du groupe carbonyle. Un mécanisme est proposé pour interpréter ces réactions qui s'effectuent avec de bons rendements.

I. INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs nous avons d'une part étudié la silylation d'amides aromatiques *N*-alkylés¹ et *N*-arylés² et d'autre part effectué une disilylation-1,4 de dérivés carbonylés conjugués: cétones³⁻⁵, aldéhydes⁴ ou esters⁶ α -éthyléniques. En vue de compléter ce travail nous avons étudié ici la silylation d'amides α -éthyléniques *N,N*-disubstitués.

En série cinnamique comme en série méthacrylique la réaction prépondérante est la disilylation-1,4. Notons que pour les dérivés cinnamiques les résultats donnés par les amides sont à rapprocher de ceux obtenus avec les autres fonctions alors qu'en série méthacrylique les cétones donnent surtout une duplication réductrice⁷; avec la méthylbuténone, par exemple, la réaction est la suivante :

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



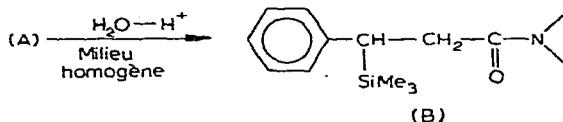
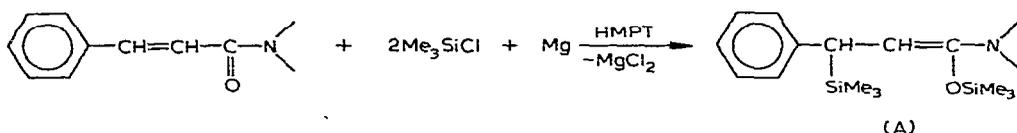
Pour l'ensemble des amides étudiés la duplication réductrice n'intervient qu'en faible proportion.

Avec les amides méthacryliques nous avons toutefois observé d'autres réactions secondaires et notamment: (a) une réaction conduisant à des ène-1 amines C-siliciées; (b) une réduction avec scission $-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N} <$ donnant un alcool primaire saturé (avec $-\text{N} < = -\text{NPh}_2$).

II. RÉSULTATS

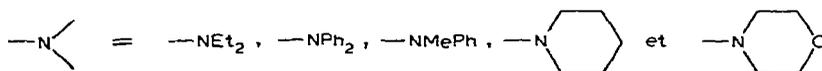
(1) En série cinnamique

En présence de magnésium et dans l'HMPT, Me_3SiCl réagit sur les cinnamides *N,N*-disubstitués selon :



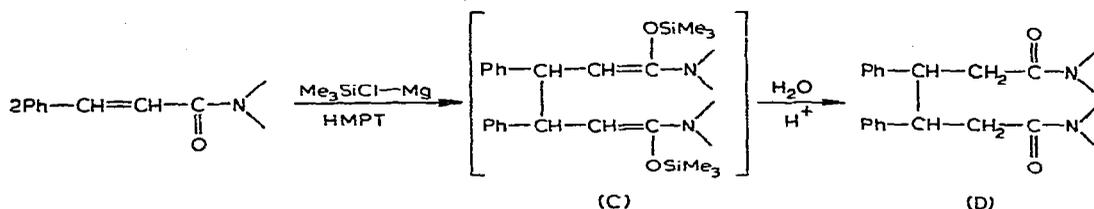
Rdt. variant, selon les amides de 75 à 85%

Nous avons étudié les cas suivants :



Nous avons, dans le cas de $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NEt}_2$ en particulier, mis en évi-

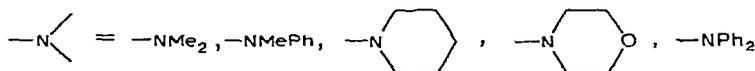
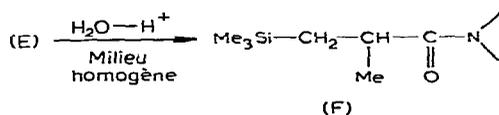
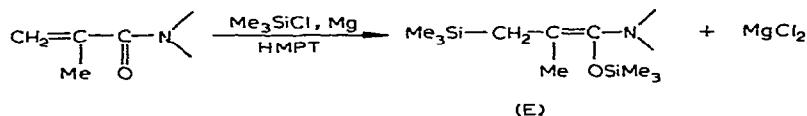
dence le dérivé de duplication réductrice en faible proportion. On peut donc penser qu'il intervient, en série cinnamique, la réaction secondaire suivante :



Les composés de structure (C) n'ont pas été isolés en série cinnamique; des dérivés de structures (C) et (D) ont été séparés en série méthacrylique (avec $-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} = -\text{NPh}_2$) et (D) mis en évidence en série cinnamique (avec $-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} = -\text{NEt}_2$) par spectrométrie de masse. Dans les autres cas ces dérivés se forment aussi vraisemblablement mais n'ont pas été isolés.

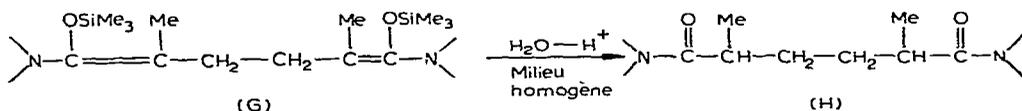
(2) En série méthacrylique

Nous avons effectué les réactions suivantes:



Les rendements varient selon les cas de 50 à 70%.

Nous avons observé la duplication réductrice conduisant, en faibles proportions, à (G):

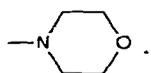


En outre, avec $-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} = -\text{NPh}_2$, nous avons mis en évidence la formation d'une très faible quantité de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ donnant l'alcool correspondant

Me (J)

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2-\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$ par hydrolyse avec $-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} = -\text{NMe}_2, -\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_{10}$ ou

(K)



Le dérivé de type (J) se forme ici encore en très faible quantité mais, de plus, nous avons mis en évidence la formation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix})\text{SiMe}_3$ (L) (Rdt. 10-15% selon les cas), sous les formes *cis* et *trans*.

III. DISCUSSION

Au cours de travaux antérieurs^{4,5} nous avons admis que, pour que la disilylation-1,4 s'effectue avec de bons rendements, il était nécessaire que le système $\text{>C}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{O}$ soit conjugué avec un autre groupe. La phorone³, la β -ionone⁵ et la pseudo-ionone⁸ (où le système $\text{>C}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{O}$ est conjugué avec une autre double liaison) ainsi que les aldéhydes, cétones⁴ et esters⁶ cinnamiques donnent la disilylation-1,4 avec d'excellents rendements. Les résultats obtenus avec les amides de type cinnamique sont donc conformes à ceux que l'on pouvait attendre.

Par contre, les cétones α -éthyléniques où le système $\text{>C}=\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\text{O}$ n'est pas conjugué avec un autre groupe (α -ionone, cyclohexène-2-one...) et en particulier la méthylbuténone⁷ donnent essentiellement la duplication réductrice. Puisque les amides méthacryliques donnent surtout la disilylation-1,4, il faut admettre que le doublet de l'atome d'azote participe à la conjugaison.

A la lumière de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus avec les aldéhydes⁴, cétones³⁻⁵, esters⁶, nitriles⁹ et chlorures d'acides¹⁰ α -éthyléniques, nous proposons un mécanisme que nous appliquerons ici au cas des amides α -éthyléniques.

Comme dans les autres cas, il y aurait formation d'un ion radical :



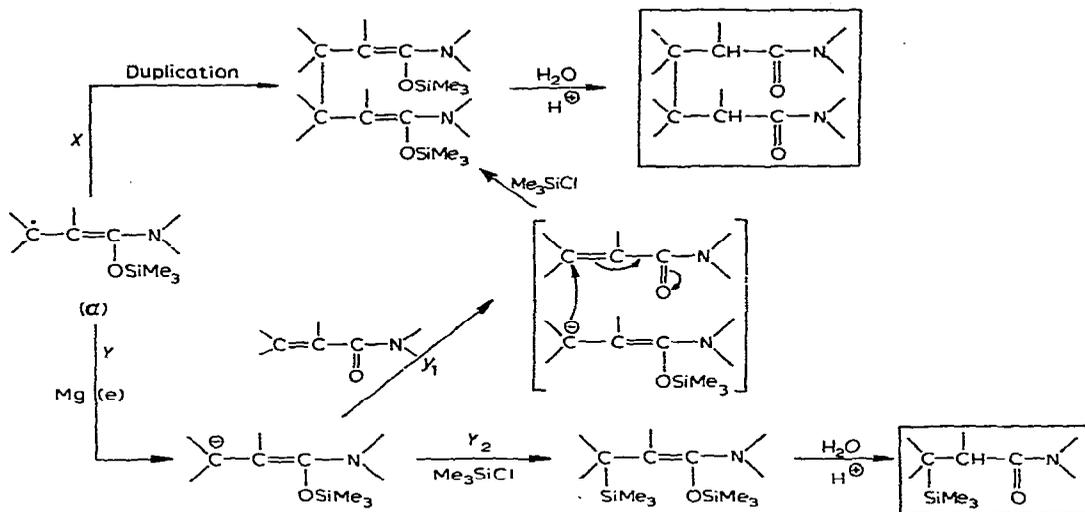
Bien que le radical soit stabilisé par conjugaison nous n'écrivons, pour simplifier, que la formule de type (α), du fait que la position 4 (et non la 2) est ici la position réactive.

Le radical (α) pourrait alors soit se dupliquer, soit, dans un milieu riche en électrons, donner un anion. L'ensemble des évolutions possible peut être schématisé comme suit :

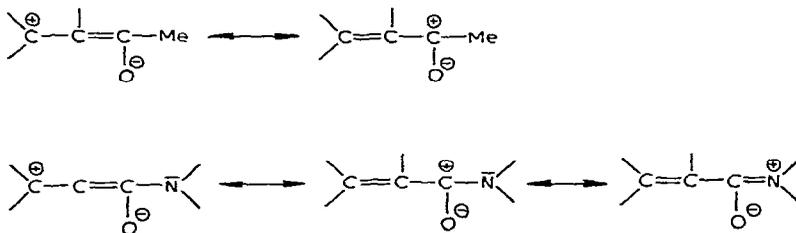
L'évolution X est favorisée dans un milieu peu riche en électrons solvatés : cela expliquerait que le remplacement de l'HMPT par le THF favorise la duplication au détriment de la C-silylation comme nous l'avons précédemment observé lors de la silylation de la benzophénone¹¹ ou de la β -ionone¹².

L'évolution Y doit être favorisée dans l'HMPT où le milieu réactionnel est plus riche en électrons solvatés, mais nous avons ici deux réactions concurrentes Y₁ et Y₂ : la réaction Y₁* sera défavorisée lorsque la charge $\delta+$ sur la position 4 sera diminuée du fait de la délocalisation.

* Un mécanisme de type Y₁ a été proposé¹³ pour expliquer la pinacolisation accompagnée de O-silylation des cétones aromatiques par Me₃SiCl-Mg-HMPT ; les auteurs ont confirmé les résultats que nous avons précédemment obtenus^{11,12}.



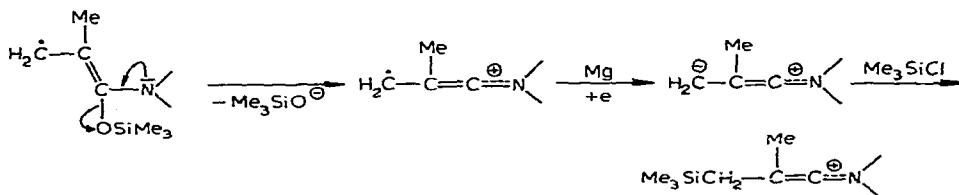
En série méthacrylique, on peut écrire les formules limites dans le cas de la méthylbuténone ou des amides utilisées :



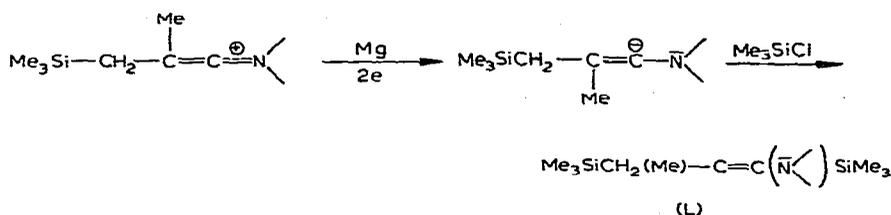
On voit que la participation du doublet de l'azote à la conjugaison augmente la délocalisation de la charge positive : elle joue en défaveur de Y_1 et donc en faveur de la C-silylation Y_2 .

En série cinnamique la délocalisation est encore augmentée par le groupe phényle, ce qui explique les rendements élevés en dérivés C-siliés.

En série méthacrylique la participation de l'atome d'azote à la conjugaison permet d'expliquer la formation des énamines siliées :

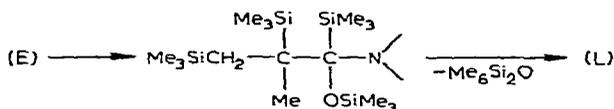


On peut aussi faire intervenir la délocalisation du doublet de l'atome d'azote dans les autres structures intermédiaires ou même avec le produit disilié en 1,4 (E). L'évolution finale serait la suivante :



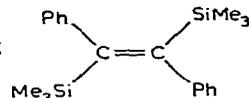
Me_3SiO^- s'éliminerait sous forme de siloxane et Mg sous forme de MgCl_2 . Dans cette hypothèse (L) se présenterait sous les deux formes *cis* et *trans*, ce qui est en accord avec le spectre RMN complexe de ce composé. Ce mécanisme est aussi en accord avec les résultats observés par R. Calas *et al.*¹⁵ concernant l'action des hydrogénosilanes sur divers amides primaires.

Pour interpréter la formation de (L) on pourrait aussi à partir de (E) supposer une disilylation de la double liaison et perte de siloxane :

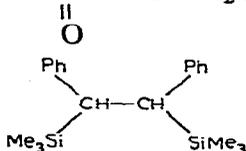


En ce qui concerne la formation d'alcools, observée surtout pour $-\text{N} \langle = -\text{NPh}_2$ nous pouvons faire deux remarques: (1) la scission de la liaison C-N entre l'azote et le carbone porteur de l'oxygène est facilitée par les deux groupes aromatiques et l'on sait que $-\text{NPh}_2$ est un bon groupe partant. (2) L'HMPT étant donneur d'hydrogène¹⁶, diverses réactions de réduction sans silylation ont déjà été observées dans notre

laboratoire: ainsi le traitement à température élevée de:



$\text{Ph}-\text{C}-\text{Me}$ ou Ph_2CO ¹⁷ par le système $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{Mg}-\text{HMPT}$ a permis l'obtention de



, $\text{Ph}-\text{Et}$ et Ph_2CH_2 respectivement. Dans l'éventualité d'une

scission de la liaison C-N entre l'azote et le carbone porteur de l'oxygène la réduction par fixation d'hydrogène pris au solvant sous forme de H^+ (ou de H^\bullet) est donc normale.

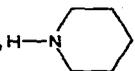
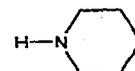
Observations

Le mécanisme proposé est basé sur la formation d'ions-radicaux. Néanmoins l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un organomagnésien silicié ne peut être rejetée car elle expliquerait l'analogie de nos résultats concernant la C-silylation avec ceux donnés par les organomagnésiens classiques. Si l'on se rappelle, en outre le comportement radicalaire des organomagnésiens dans l'HMPT¹⁸, il serait aussi possible d'expliquer la réaction de duplication réductrice. L'origine des ions-radicaux pourrait donc s'expliquer soit à partir du métal qui, dans l'HMPT céderait un électron, soit à partir d'un magnésien silicié.

IV. PARTIE EXPÉRIMENTALE

(1) Amides de départ

Les amides de départ ont été synthétisés de façon classique par action des chlorures d'acides cinnamique ou méthacrylique sur les amines secondaires HNMe₂,

HNEt₂, HNMePh, HNPh₂, H-N  et H-N . Dans tous les cas l'amide

est obtenu avec un rendement supérieur à 80%.

TABLEAU 1

AMIDES DE DÉPART

| H-N  | F de Ph-CH=CH-C-N ^{([°]}  | Éb ou F de CH ₂ =C-C-N ^{([°]}  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H-N  | | Éb ₂₅ 90-99 |
| H-N  | F 68 | |
| H-N  | F 72 | F 57 |
| H-N  | F 158 | F 100 |
| H-N  | F 122 | Éb ₂₅ 125 |
| H-N  | F 92 | Éb ₂₅ 135 |

En série cinnamique tous les amides préparés sont solides et ont été recristallisés dans l'alcool; en série méthacrylique seuls les amides *N*-phénylés sont solides (cf. Tableau 1). Les autres ont été isolés par distillation.

(2) Silylation des cinnamamides

(a) Silylation du *N,N*-diéthylcinnamamide

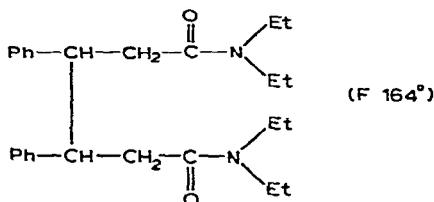
Mode opératoire. Dans un ballon de Grignard à quatre tubulures muni d'une

ampoule à brome, d'une gaine thermométrique, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium, nous introduisons 2.5 g (0.1 at.-g) de magnésium en poudre, 100 ml d'HMPT et 32.5 g (0.3 mole) de triméthylchlorosilane. Le milieu réactionnel étant porté à 40° on ajoute alors, goutte à goutte, 20.3 g (0.1 mole) de *N,N*-diéthylcinnamamide en solution dans 100 ml d'HMPT; une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée de manière à ne pas dépasser 60° dans le milieu réactionnel (durée de la coulée: 3 h environ). Le mélange est alors porté à 80°, toujours sous agitation, jusqu'à ce que le magnésium ait disparu (12 h environ).

Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé dans un bécher contenant de l'eau glacée et de l'éther, la phase étherée lavée jusqu'à neutralité, l'éther éliminé. Le résidu est constitué d'un mélange d'énoxyasilane *C*-silicié et d'amide β -silicié.

L'hydrolyse de ce mélange est alors reprise à 50–60°, en milieu homogène dans l'alcool en présence de quelques ml d'HCl concentré; le milieu est neutralisé et l'alcool éliminé sous vide. Après extraction à l'éther, la phase organique est à nouveau lavée et distillée. Nous recueillons alors 22 g de $\text{Ph}-\underset{\text{SiMe}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NEt}_2$ (Rdt. 80%).

De la partie non distillée nous isolons, après recristallisation dans le pentane, 1.1 g (Rdt. = 5%) de dérivé de duplication réductrice (VI):



(b) Silylation des autres amides cinnamiques

Le mode opératoire est le même que dans le cas du *N,N*-diéthylcinnamamide.

(c) Identification des produits obtenus

Les produits obtenus ont été identifiés: par IR au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 457 à double faisceau, le produit étant déposé en film entre deux plaques de NaCl; par RMN* à l'aide d'un appareil Varian A-60 (fonctionnant à 60 mégacycles; les produits sont mis en solution dans CCl_4 ou C_6D_6 (dans le cas des énamines), le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne); par spectrométrie de masse* (appareil AEI, modèle MS 12) pour certains produits; par microanalyse.

La pureté des produits a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'appareils Hewlett-Packard F & M, 810 ou 5750, muni de colonnes silicones SE 30 à 25% sur célite, de 1 m de longueur; gaz vecteur: hélium.

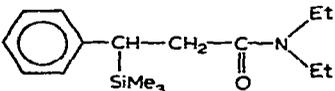
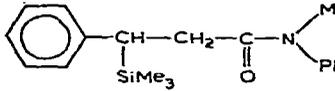
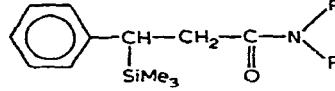
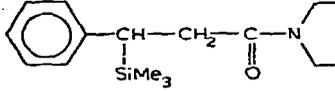
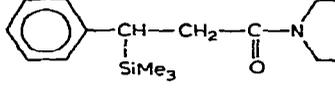
* Nous remercions MM. G. Bourgeois, Ingénieur de Recherches et M. Pétraud (Institut du Fin, Faculté des Sciences de Bordeaux) pour la collaboration qu'ils nous ont apportée dans l'étude en spectrométrie de masse et RMN de nos produits.

Le Tableau 2 réunit les constantes physiques et les résultats de microanalyse. Les bandes d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la fonction amide et les spectres RMN sont reportés ci-après.

TABLEAU 2

SILYLATION DE CINNAMAMIDES

Rendements obtenus, constantes physiques et microanalyses des produits préparés.

| Produits obtenus | Rdt. (%) | Éb ou F (°) | n_D^{20} | Microanalyse: trouvé (%) | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------|---------------------|--------------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | (calculé) (%) | C | H | N | Si |
|  | (I) | 80 | Éb ₁ 138 | 1.5127 | 69.11 (69.31) | 9.75 (9.74) | 5.11 (5.05) | 10.1 (10.1) |
|  | (II) | 80 | Éb ₁ 154 | 1.5505 | 72.95 (73.31) | 8.03 (8.03) | 4.75 (4.50) | 8.60 (9.00) |
|  | (III) | 75 | F 69 | | 76.93 (77.21) | 7.17 (7.23) | 3.54 (3.75) | 7.74 (7.50) |
|  | (IV) | 83 | F 46 | | 70.61 (70.58) | 9.37 (9.34) | 5.13 (4.84) | 9.66 (9.68) |
|  | (V) | 80 | F 59 | | 65.68 (65.97) | 8.53 (8.59) | 4.72 (4.81) | 9.48 (9.62) |

IR. $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ pour (I), 1660 cm^{-1} pour (II), 1675 cm^{-1} pour (III), 1648 cm^{-1} pour (IV) et (V).

Nous constatons que la présence de groupes Ph sur l'atome d'azote élève la fréquence d'absorption du carbonyle de la fonction amide ce qui peut s'expliquer par l'effet mésomère de ce groupe qui affaiblit la participation du doublet de l'azote à la conjugaison avec $\text{>C}=\text{O}$.

RMN. Les spectres RMN de (I), (II), (III), (IV) et (V) sont reportés dans la Fig. 1.

Le composé (VI) a été identifié par IR [$\nu(\text{C}=\text{O}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$] et spectrométrie de masse. Dans les autres cas, nous n'avons pas isolé l'amide de duplication réductrice à l'état pur.

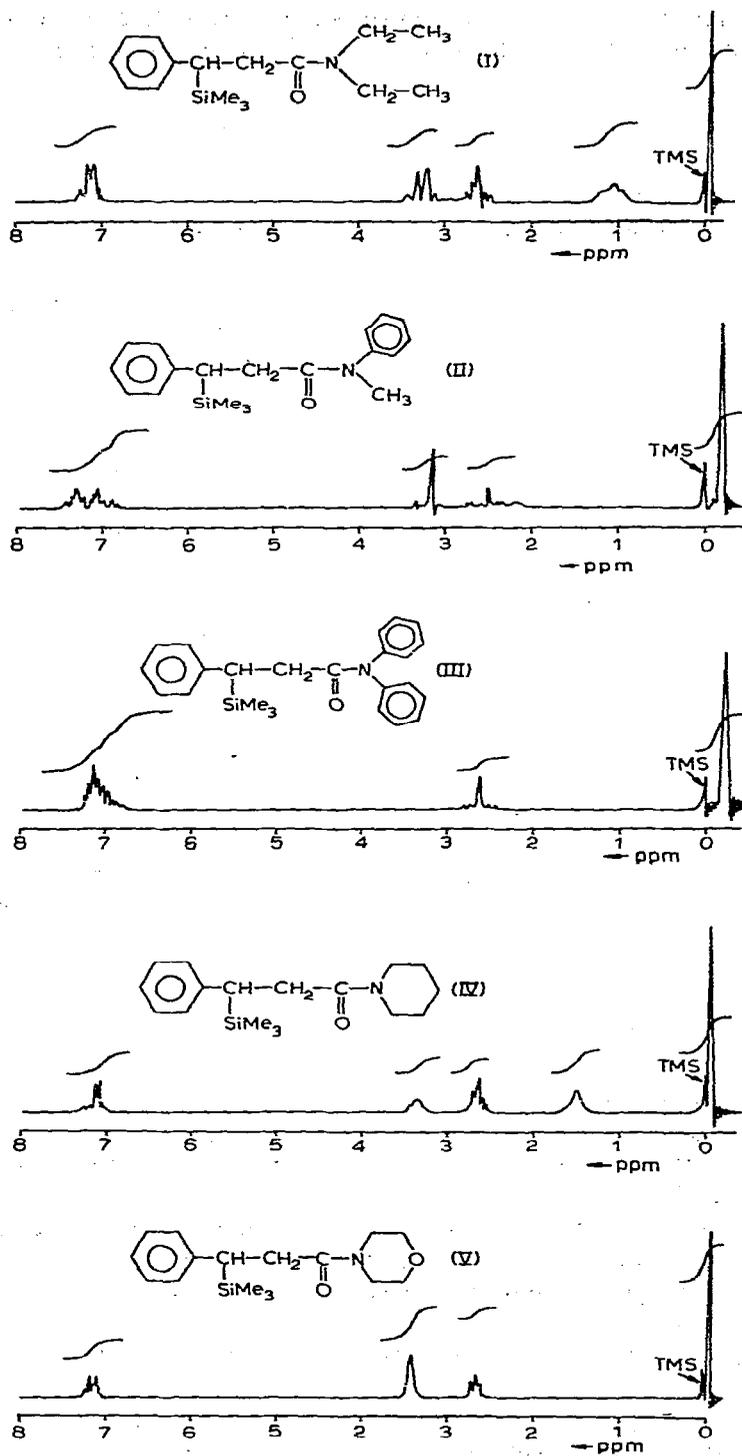
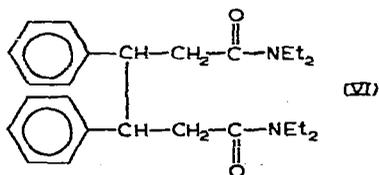


Fig. 1. Spectres RMN des produits obtenus par silylation des cinnamamides.



(3) Silylation des méthacrylamides

(a) Réactions de silylation

La réaction a été effectuée selon un processus expérimental voisin de celui utilisé avec les cinnamamides. Nous avons toutefois apporté les modifications suivantes: (1) nous avons utilisé un excès de Mg et de Me_3SiCl (0.2 at.-g de Mg et 0.4 mole de Me_3SiCl pour 0.1 mole d'amide); (2) la durée de la réaction est plus longue et varie selon les cas: 36 h à $70-80^\circ$ pour $-\text{N} \angle = -\text{NPh}_2$; 3 jours à $80-90^\circ$ pour les autres méthacrylamides (signalons que la coulée est toujours, comme pour les cinnamamides, effectuée à $40-45^\circ$); (3) pour diminuer le temps de réaction nous avons réalisé quelques essais en présence de quantités catalytiques de TiCl_4 (2-3 gouttes pour 0.1 mole d'amide): la réaction, dans tous les cas, est alors complète en 15 h.

Mise en évidence des composés intermédiaires O-siliciés pour $-\text{N} \angle = -\text{NPh}_2$. L'opération a été effectuée comme pour les cinnamamides compte-tenu des remarques ci-dessus mais la réaction terminée, le milieu réactionnel, mis en solution étherée, est hydrolysé rapidement à l'eau glacée, la phase étherée lavée à l'eau glacée jusqu'à neutralité, séchée sur Na_2SO_4 et l'éther éliminé (il n'y a donc pas d'hydrolyse à chaud en milieu homogène).

Par distillation nous isolons:

(1) un peu d'alcooxysilane $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ (Rdt. 5%); (2) un mélange de $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NPh}_2$ et $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\underset{\text{Me}}{\text{C}}=\underset{\text{OSiMe}_3}{\text{C}}-\text{NPh}_2$ en proportions respectives de l'ordre de 45 et 55% (Rdt. global 75%); (3) le résidu de distillation con-

tient: $\text{Ph}_2\text{N}-\underset{\text{Me}}{\text{C}}=\underset{\text{OSiMe}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{Me}}{\text{C}}=\underset{\text{OSiMe}_3}{\text{C}}-\text{NPh}_2$ facile à obtenir par cristallisation.

L'hydrolyse des différents produits, en milieu homogène (alcool additionné de quelques gouttes d'eau et d'HCl concentré) conduit respectivement à:

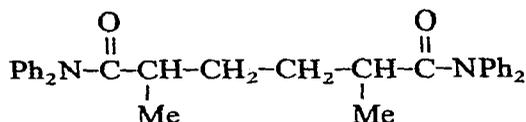
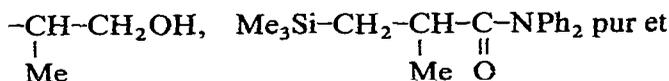
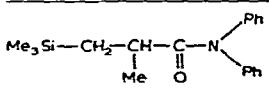
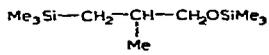
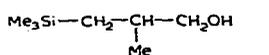
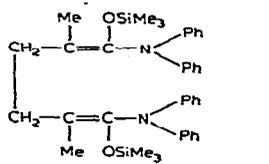
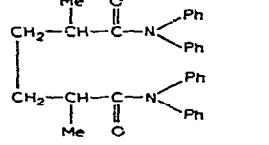
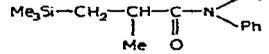
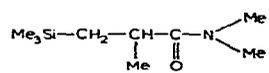
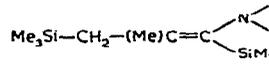
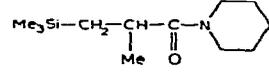
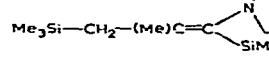
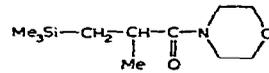
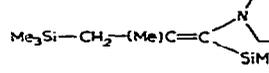
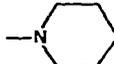
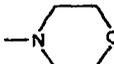


TABLEAU 3

SILYLATION DE MÉTHACRYLAMIDES

Rendements obtenus, constantes physiques et microanalyses des produits préparés.

| Produits formés | Rdt. (%) | Éb ou F (°) | n _D ²⁰ | Microanalyse: trouvé (%) | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------|------------------------------|--------------------------|------------------|----------------|------------------|
| | | | | C | H | N | Si |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> (VII) | 75 | Éb ₁ 150 | 1.5503 | 73.19 (73.31) | 8.08 (8.08) | 4.67 (4.50) | 8.89 (9.00) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)CO[Si](C)(C)C</chem> (VIII) | 5 | Éb ₂₀ 97 | 1.419 | 55.32 (55.05) | 11.81 (11.9) | | 25.87 (25.68) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)CO</chem> (IX) | 5 | Éb ₂₀ 93 | 1.4345 | 58.30 (57.56) | 12.32 (12.34) | | 19.27 (19.18) |
|  <chem>C[Si](C)(C)C(C)C(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2C(C)C(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2[Si](C)(C)C</chem> (X) | 5 | F 149 | | 73.64 (73.54) | 8.0 (7.74) | 4.67 (4.51) | 8.89 (9.03) |
|  <chem>C(C)C(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2C(C)C(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> (XI) | 6 | F 170 | | 80.44 (80.67) | 6.85 (6.72) | 5.69 (5.88) | |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)N(C)c1ccccc1</chem> (XII) | 50 | Éb ₁ 105 | 1.505 | 67.67 (67.47) | 9.44 (9.25) | 5.81 (5.62) | 11.26 (11.30) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)N(C)C</chem> (XIII) | 50 | Éb ₂ 83 | 1.4527 | 56.48 (57.75) | 11.27 (11.23) | 7.49 (7.48) | 14.98 (14.97) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)=C(N(C)C)[Si](C)(C)C</chem> (XIV) | 12 | Éb ₂ 90 | 1.4675 | 59.47 (59.25) | 12.04 (11.93) | 6.48 (5.75) | 22.40 (23.04) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)N1CCCCC1</chem> (XV) | 50 | Éb ₁₀ 167 | 1.475 | 63.42 (63.43) | 11.02 (11.01) | 6.10 (6.16) | 13.04 (12.33) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)=C(N1CCCCC1)[Si](C)(C)C</chem> (XVI) | 12 | Éb ₁₀ 172 | 1.486 | 63.96 (63.60) | 11.69 (11.65) | 5.62 (4.94) | 18.62 (19.78) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)C(=O)N1CCOCC1</chem> (XVII) | 50 | Éb ₁ 112 | 1.475 | 57.92 (57.65) | 10.34 (10.04) | 6.18 (6.11) | 12.41 (12.22) |
|  <chem>C[Si](C)(C)CC(C)=C(N1CCOCC1)[Si](C)(C)C</chem> (XVIII) | 12 | Éb ₂ 127 | 1.465 | 59.0 (58.94) | 11.02 (10.84) | 5.26 (4.84) | 19.08 (19.65) |

Enamines disiliciées. Lorsque $\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} = \text{NMe}_2$,  et , nous

avons mis en évidence des *énamines disiliciées*: après hydrolyse acide et extraction à l'éther, la phase aqueuse contenant le chlorhydrate de l'énamine disiliciée est traitée par un excès d'une solution d'ammoniaque; on extrait à l'éther, lave plusieurs fois à l'eau la phase étherée qui est ensuite séchée sur Na_2SO_4 . L'énamine est alors récupérée par distillation.

(b) *Identification des produits obtenus*

Nous avons opéré comme pour les cinnamamides.

Le tableau 3 réunit les constantes physiques et les résultats de microanalyse des produits obtenus.

Les bandes d'absorption IR caractéristiques et les spectres RMN sont reportés ci-après.

IR. Nous reportons ici quelques fréquences d'absorption caractéristiques des composés obtenus (sans tenir compte des bandes d'absorption vers 1250 cm^{-1} , 840 cm^{-1} et 755 cm^{-1} dues à la présence de groupes SiMe_3): (VII): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1675 \text{ cm}^{-1}$; (VIII): $\nu(\text{C}-\text{OSiMe}_3) = 1100 \text{ cm}^{-1}$; (IX): $\nu(\text{OH}) = 3320 \text{ cm}^{-1}$; (X): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1665 \text{ cm}^{-1}$; (XI): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1662 \text{ cm}^{-1}$; (XII): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$; (XIII) $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$; (XV): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$; (XVII): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$. (XIV), (XVI) et (XVIII) n'ont pas de bande d'absorption $\nu(\text{C}=\text{C})$ visible en IR.

RMN. Les spectres des produits siliciés sont indiqués dans la Fig. 2.

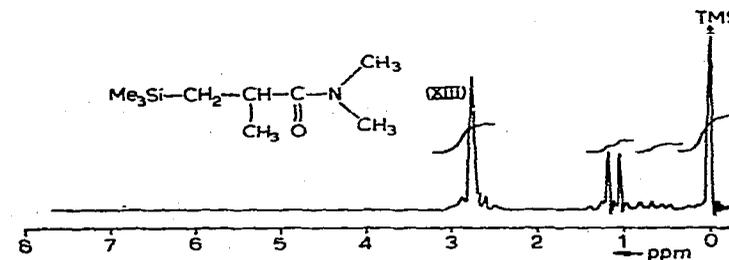
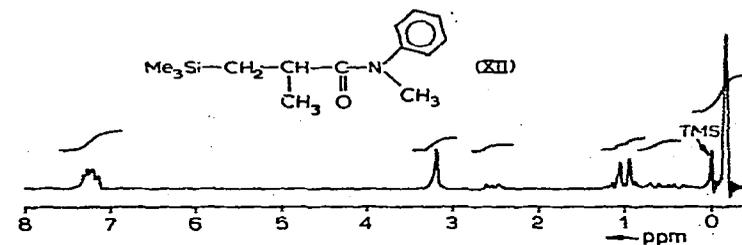
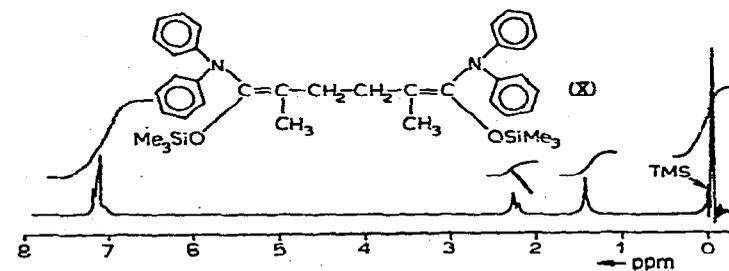
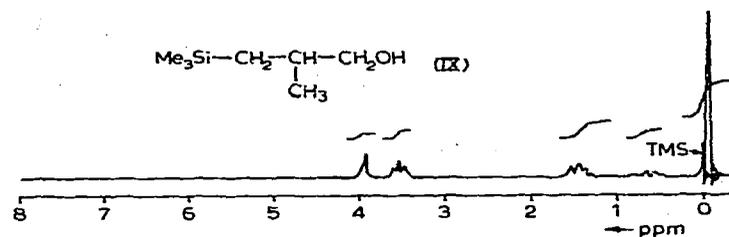
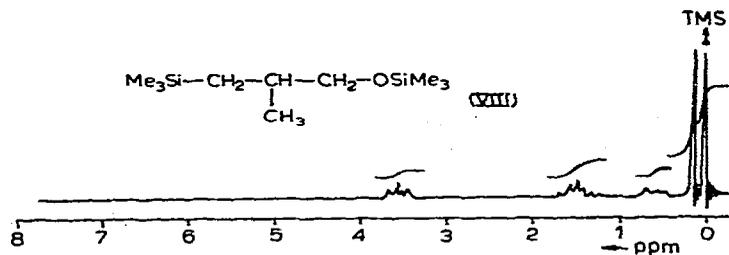
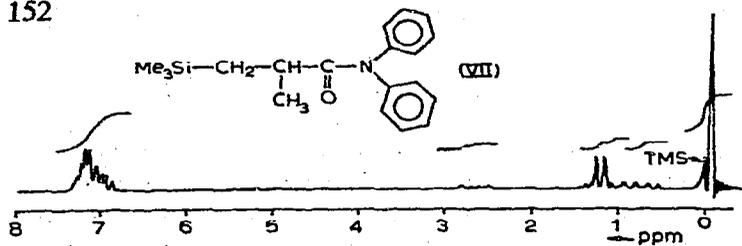
Les spectres RMN des *énamines siliciées* (XIV), (XVI) et (XVIII) ont été effectués dans C_6D_6 , le benzène (impurété de C_6D_6) placé à 7.3 ppm, servant de référence interne. Toutefois nous avons vérifié que dans la région des protons $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SiCH}_2\text{-C}=\text{C}-$ et $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}-$, l'utilisation de CDCl_3 (au lieu de C_6D_6 afin que les conclusions ne puissent être tributaires d'un effet de solvant) ne modifiait pas l'allure générale du spectre et en particulier n'apportait pas d'inversion dans l'ordre des signaux.

Par RMN* nous avons pu, pour ces trois *énamines*, déterminer le pourcentage approximatif des isomères géométriques formés. En effet, des études RMN effectuées sur les isomères *cis* et *trans* du propène-1-yl triméthylsilane $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁹ montrent que le signal correspondant aux atomes d'hydrogène de $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}-$ apparaît à champ plus élevé (effet de blindage) dans le cas où ce groupe CH_3 et le groupe triméthylsilyle sont en position *cis*, que lorsqu'ils sont en *trans*. Par contre, avec $(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}=\text{CH-CH}_3$ le signal correspondant aux protons de $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}-$ apparaît à champ plus faible lorsque $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ et CH_3 sont en *cis*²⁰ contrairement à ce qui se passe dans le cas de *N*-silylénamines²¹.

Ces considérations appliquées aux protons des groupes CH_3 , $(\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}-)$ et $\text{CH}_2[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{-C}=\text{C}-]$ situés en position *cis* ou *trans* par rapport à $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ ou $\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ dans le cas de nos *énamines* permettent d'attribuer les signaux observés à chacun des deux isomères et ainsi d'en établir le pourcentage approximatif.

* Nous remercions Madame F. Duboudin de notre laboratoire (groupe de recherches de M. le Professeur É. Fraïnet) pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec elle au sujet de l'interprétation des spectres RMN des *énamines siliciées*.

(Pour la suite voir p. 153)



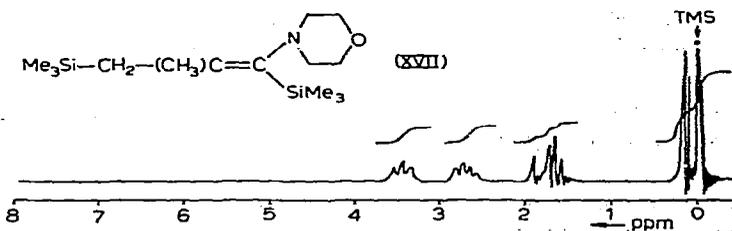
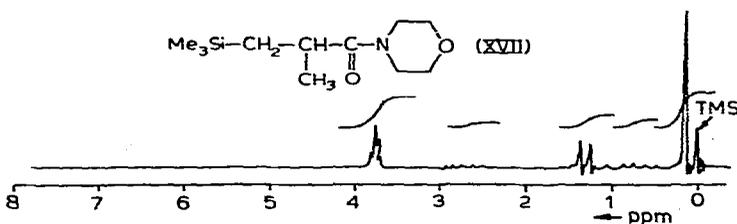
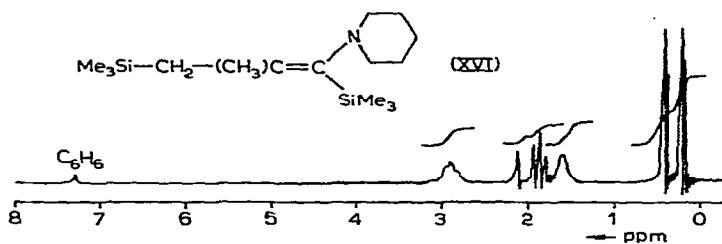
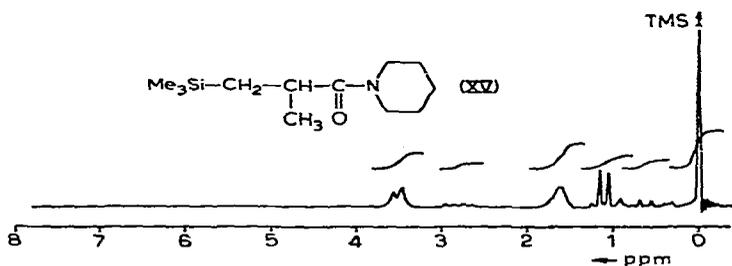
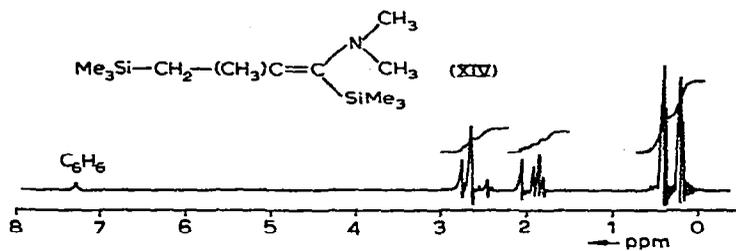


Fig. 2. Spectres RMN des produits obtenus par silylation des méthacrylamides.

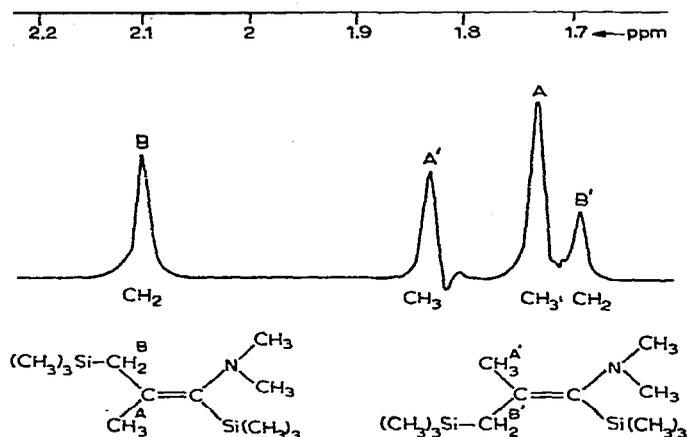
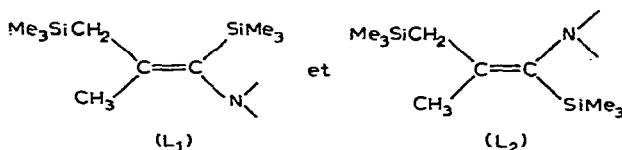


Fig. 3. Spectre RMN du composé XIV.

Ainsi avec (XIV) par exemple, vers 2 ppm nous observons le spectre reporté dans la Fig. 3.

Les considérations précédentes permettent d'attribuer les signaux comme indiqué ci-dessus. On peut raisonner de la même manière pour (XVI) et (XVIII), ce qui donne les deux isomères :



en proportions respectives de 40 et 60%.

Il faut noter que l'éloignement de deux signaux correspondant aux protons Me_3SiCH_2 des deux isomères pourrait être dû à une interaction azote-silicium dans le cas des structures (L_2).

V. CONCLUSION

Nous avons pu obtenir avec de bons rendements des amides siliciés en β du $>\text{C}=\text{O}$: le système $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ est donc un excellent agent de C -silylation des amides α -éthyléniques. Les composés obtenus n'avaient jamais été décrits. Cette réaction originale constitue donc un bon moyen de synthèse organosilicique, même en série méthacrylique : grâce à la participation de l'atome d'azote à la conjugaison, la disilylation-1,4 s'effectue dans de bonnes conditions ; ce résultat, très différent de ce qui avait été obtenu avec la méthylbuténone est à rapprocher de celui donné par la phorone.

Enfin, il faut souligner que lors de ce travail nous avons mis en évidence la formation d'énamines α - C -siliciées nouvelles.

Du point de vue du résultat il faut encore remarquer l'analogie entre le système $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ et les organomagnésiens dans leur comportement vis-à-vis des amides α -éthyléniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Bourgeois, R. Calas, N. Duffaut et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 79.
- 2 P. Bourgeois et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 63.
- 3 R. Calas et J. Dunoguès. *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 270 (1970) 855.
- 4 R. Calas, J. Dunoguès et M. Bolourtchian, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 5 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 269.
- 6 J. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 279.
- 7 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunoguès et N. Duffaut, à paraître.
- 8 R. Calas, M. Bolourtchian, J. Dunoguès et N. Duffaut, à paraître.
- 9 M. Bolourtchian, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 303.
- 10 J. Dunoguès, M. Bolourtchian, R. Calas, N. Duffaut et J. P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 157.
- 11 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Piscioti et J. Dunoguès, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, (1968) 322.
- 12 Résultats non publiés.
- 13 T. H. Chan et E. Vinokur, *Tetrahedron Letters*, (1972) (1) 75.
- 14 R. Calas, C. Biran, J. Dunoguès et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 269 (1969) 412 (dans cette note, nous avons observé la possibilité de duplication dans l'HMPT, mais nous utilisons un excès de chlorosilane afin de réaliser la C-silylation, la pinacolisation ayant au préalable été effectuée dans le THF¹¹).
- 15 R. Calas, È. Frainnet et A. Bazouin, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 252 (1961) 420.
- 16 H. Normant, T. Cuvigny et G. J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1605.
- 17 Travaux effectués dans notre laboratoire, pas encore publiés.
- 18 J. F. Fauvarque et E. Rouget, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 1355.
- 19 D. Seyferth et L. G. Vaughan, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 138.
- 20 J. Sauer et H. Prah, *Tetrahedron Letters*, (1966) 2863.
- 21 J. P. Lionch et E. Frainnet, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 274 (1972) 70.

J. Organometal. Chem., 43 (1972)