

Preliminary communication

Méallation du chloroacétonitrile. Silylation des intermédiaires formés

B. MARTEL et M. VARACHE

Laboratoire de Chimie organique, Université de Bordeaux I, 33 – Talence (France)

(Reçu le 23 mars 1972)

La méallation de composés fonctionnels α -halogénés a été décrite récemment^{1,2}. Toutefois, à notre connaissance, le cas du chloroacétonitrile n'a pas été envisagé jusqu'à ce jour.

Dans le cadre de nos travaux concernant l'étude des composés α -halométhyl métalliques^{3,4}, nous avons étudié l'action sur le chloroacétonitrile de divers agents métallants (alkyllithium, *N*-bis(triméthylsilyl)amidures métalliques, halogénures d'alkylmagnésium).

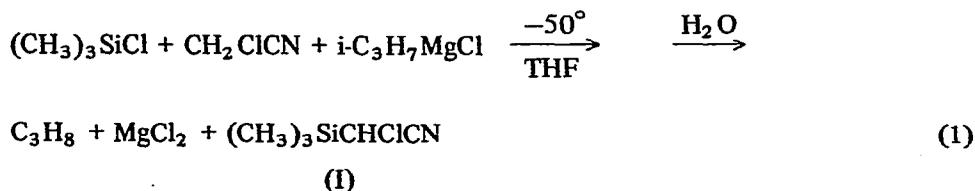
La très forte instabilité des intermédiaires formés à partir des deux premiers nucléophiles n'a pas permis une étude précise de cette réaction.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le chlorure d'isopropylmagnésium et dépendent de la nature du solvant et du mode d'addition des réactifs.

Cas de la méallation en milieu tétrahydrofuranne (THF)

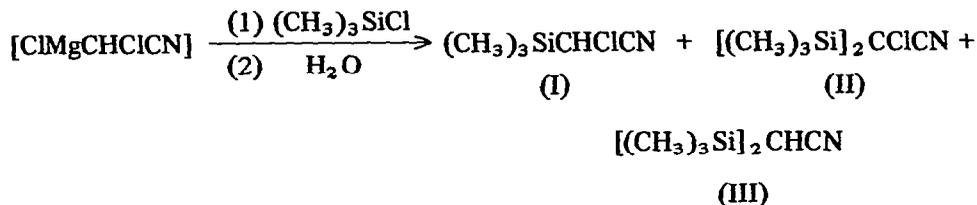
L'introduction lente du chlorure d'isopropylmagnésium sur un mélange de chloroacétonitrile et de triméthylchlorosilane, à -50° , dans le THF conduit essentiellement au chlorocyanométhyltriméthylsilane (I) (Rdt 60%).

L'équation de cette réaction est la suivante:



Afin d'établir la stabilité de l'intermédiaire ClMgCHClCN responsable (vraisemblablement) de la formation de (I), nous avons effectué cette réaction en deux étapes à des températures différentes: méallation du chloroacétonitrile, puis action du triméthylchlorosilane.

Les résultats obtenus sont indiqués dans l'équation réactionnelle et le tableau suivants:



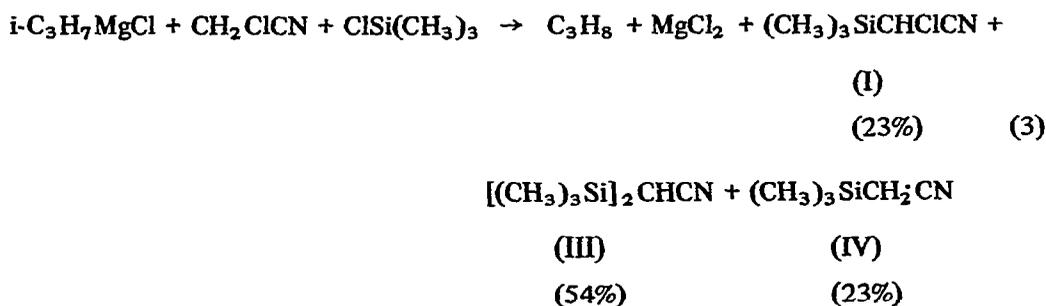
Température (°C)	Composition (%)		
	(I)	(II)	(III)
-30	33	67	0
-50	47	53	traces
-75	50	41	9

La comparaison des équations 1 et 2 montre que le produit primaire (I) de la réaction subit vraisemblablement, en présence du chlorure de chlorocyanométhylmagnésium une transformation ultérieure en (II) et (III).

Notons, de plus, qu'un léger noircissement de la solution à -30° semble indiquer un début de décomposition de l'intermédiaire α -halométhylmétallique.

Cas de la métallation en milieu oxyde d'éthyle

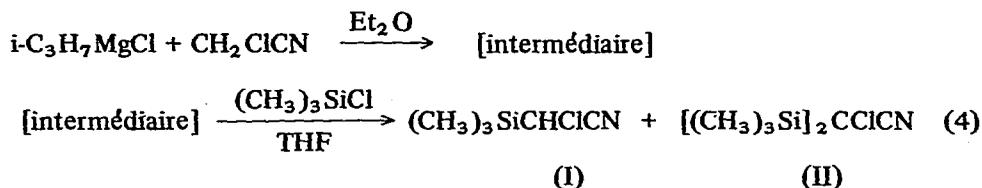
Dans ce solvant, l'action du chlorure d'isopropylmagnésium sur le mélange chloroacétonitrile-triméthylsilane conduit après hydrolyse aux composés (I), (III) et (IV), suivant l'équation réactionnelle 3:



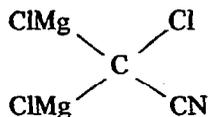
Comme précédemment, nous avons ensuite effectué cette réaction en deux étapes. On constate alors que, par introduction du chlorure d'isopropylmagnésium dans

la solution étherée de chloroacétonitrile, il se forme un solide jaune pâle, insoluble dans l'oxyde d'éthyle et stable à température ambiante.

L'étude de la réactivité de ce solide dans l'éther n'a pas permis d'obtenir de renseignements sur sa structure. Dans le THF, il se décompose instantanément même à -80° en donnant une solution noire. Si on l'introduit dans un mélange THF-triméthylchlorosilane, on isole les composés (I) et (II), à l'exclusion de tout autre produit (équation 4).



Il semble que l'on puisse, dans ce cas, envisager la formation dans le milieu réactionnel, à côté du produit de mono-métallation, d'un composé *gem*-dimétallique:



celui-ci serait stable dans l'éther, solvant moins complexant que le THF. Ces intermédiaires seraient responsables de la formation des produits (I) et (II), qui seraient réduits, dans le cas de la réaction 3, soit par un processus radicalaire⁵, soit par l'hydrolyse des produits d'échange halogène-métal entre (I) et (II) d'une part et le chlorure d'isopropylmagnésium d'autre part.

Nous étudions actuellement les différentes hypothèses proposées ci-dessus.

Conclusion

La réaction du chlorure d'isopropylmagnésium avec le chloroacétonitrile constitue une bonne méthode de préparation du chlorocyanométhyltriméthylsilane. Dans certaines conditions des mélanges complexes sont obtenus, résultant probablement de réactions secondaires entre les réactifs de Grignard formés dans un premier stade et les produits de réaction de ces intermédiaires. Par ailleurs, l'éther semble faciliter une polymétallation du nitrile. Une telle réaction a déjà été signalée pour ce type de composé⁶.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Villieras, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 81.
 - 2 J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 209.
 - 3 B. Martel et E. Aly, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 61.
 - 4 B. Martel et J.M. Hiriart, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2737.
 - 5 D. Seyferth et B. Prokai, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1702.
 - 6 G.A. Gornowicz et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1714.
- J. Organometal. Chem.*, 38 (1972)