

NOUVELLES METHODES DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES XII. Silylation d'amides aromatiques *N*-arylés: fixation d'un groupement silicié sur le noyau aromatique

PAUL BOURGEOIS ET NORBERT DUFFAUT*

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 16 juillet 1971)

SUMMARY

Trimethylchlorosilane and magnesium react with *N*-arylated aromatic amides, in the presence of tetrahydrofuran, to give various *C*-silylated compounds. Among those found are some *C*-silylated benzylamines and some *p*-silyl substituted amides. A mechanism interpreting these results is proposed.

RÉSUMÉ

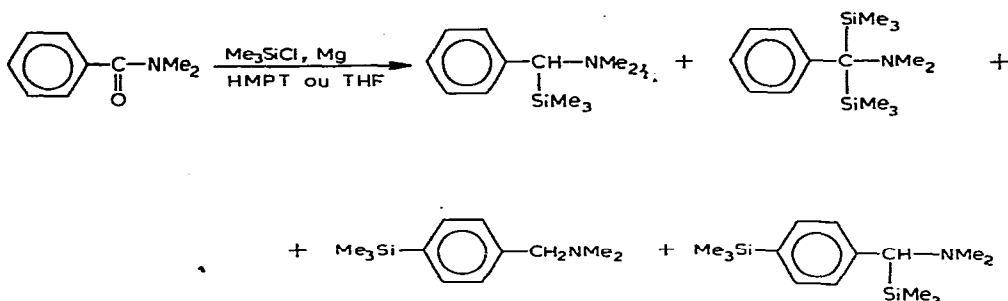
Le triméthylchlorosilane et le magnésium en présence de tétrahydrofurane réagissent sur les amides aromatiques *N*-arylés en donnant divers composés *C*-siliciés parmi lesquels nous avons mis en évidence des amines benzyliques *C*-siliciées et des amides *p*-silyl substitués. Un mécanisme pouvant interpréter ces résultats est proposé.

INTRODUCTION

Dans une précédente note¹, nous avons montré que le triméthylchlorosilane en présence de magnésium et de solvants basiques tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et le tétrahydrofurane (THF) réagissent sur les amides aromatiques *N*-alkylés pour donner deux types d'amines *C*-siliciées: des amines correspondant à la substitution de l'oxygène du carbonyle par un atome d'hydrogène et un groupement triméthylsilyle ou par deux groupements SiMe₃; des amines de même type que les précédentes mais dans lesquelles un des groupements siliciés est fixé sur le noyau benzénique.

Ainsi avec le *N,N*-diméthylbenzamide, l'équation de la réaction peut être schématisée de la manière suivante:

* Équipe de Recherche de Monsieur le Doyen Raymond Calas. Avec la collaboration technique de Jacqueline Gerval.



Dans ce travail, nous avons envisagé le cas des amides aromatiques *N*-arylés et observé des résultats assez différents des précédents.

RÉSULTATS

Nous avons fait réagir successivement le triméthylchlorosilane sur le benzanilide, le *N*-méthylbenzanilide et le *N*-phénylbenzanilide, en présence de magnésium de HMPT ou de THF. Cependant, avec le premier solvant, il se forme de nombreux produits secondaires et les réactions ne sont parfois pas reproductibles, aussi ne donnerons-nous que les résultats obtenus avec le THF.

A partir d'un amide de type ArC(O)N(Ar)R , nous avons mis en évidence trois types de composés : des amines aromatiques non siliées (I), des amines benzyliques *C*-siliées ou *para* siliées (II) et (II'); des amides *para* silylsubstitués (III). L'équation de la réaction peut être représentée comme suit :

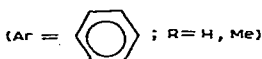
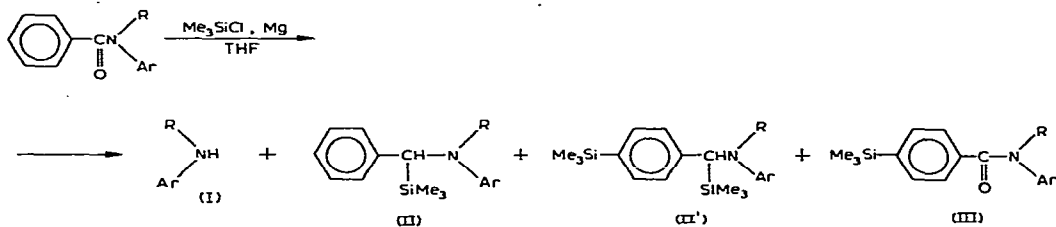


TABLEAU I

RENDEMENT (%) EN PRODUITS SILICIÉS EN FONCTION DE R

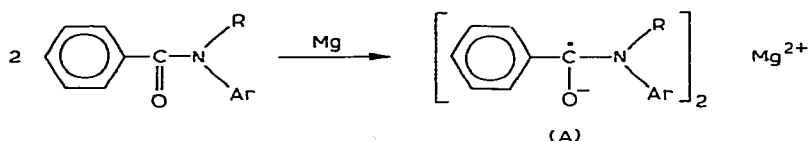
R				
H	42	5	Non identifié	20
Me	31	5	17	30
	40	7	Non identifié	40

Il se forme également des produits à hauts points d'ébullition, incristallisables, qui n'ont pu être identifiés. La spectrographie infrarouge montre cependant la présence de groupement carbonyle vers $1660-1670\text{ cm}^{-1}$.

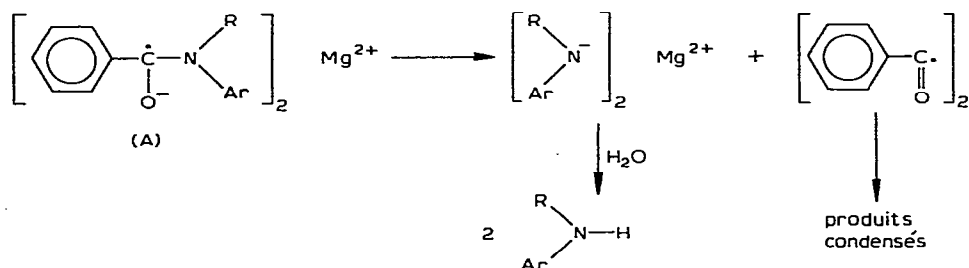
Les rendements en ces composés varient suivant la nature de R. Ils sont rassemblés dans le Tableau 1.

DISCUSSION

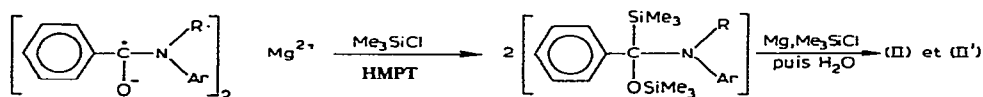
L'obtention de ces divers dérivés pourrait s'interpréter à partir du mécanisme suivant : en présence de magnésium et de THF on peut envisager la formation d'un ion radical (A) qui subirait différentes évolutions et conduirait aux dérivés décrits précédemment :



1. Amine non siliciée [dérivés de type (I)]



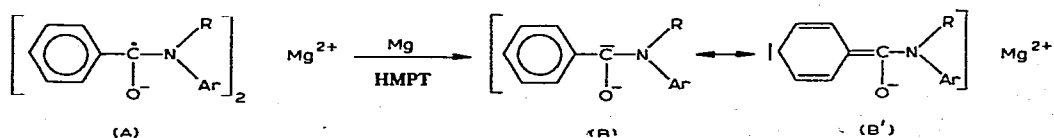
2. Amines siliciées [dérivés de types (II) et (II')]



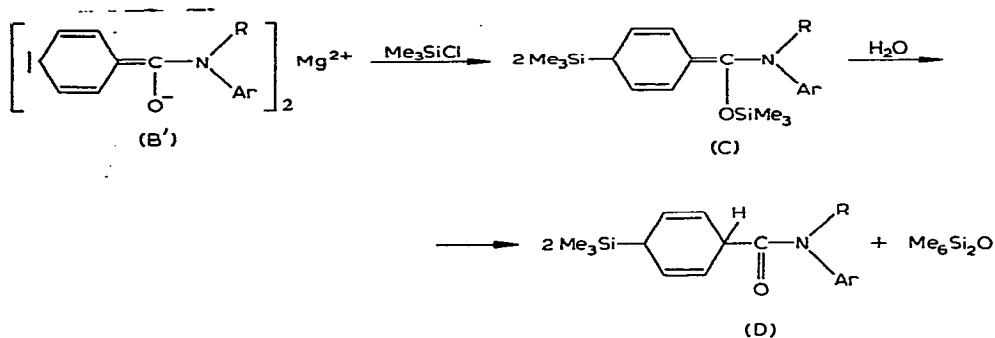
L'étude de cette réaction a été développée de manière plus approfondie dans le cas des amides *N*-alkylés¹.

3. Amide silicié [dérivés de type (III)]

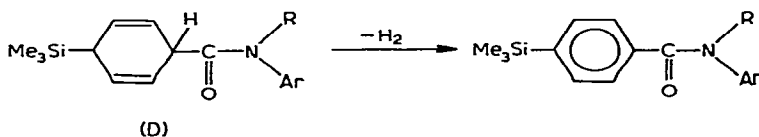
Par action d'un nouvel atome de magnésium sur (A), on peut envisager la formation d'un dianion qui peut être représenté en particulier par les formules limites B et B' :



Le dianion (B') pourrait fixer deux groupements SiMe_3 pour donner un dérivé de type énoxysilane (C) qui, par hydrolyse, conduirait à l'énol puis à l'amide diénique (D):



La formation de l'amide aromatique dérivant de (D) peut s'expliquer par une aromatisation de ce dernier conduisant au *para*-triméthylsilylbenzamide correspondant.



Il faut signaler que, dans notre groupe de recherches, ont été observées, par ailleurs, des réactions analogues, notamment à partir du bis triméthylsilyl-1,4 cyclohexadiène 2,5 ainsi que dans le cas de diverses cétones aromatiques siliciées².

En série non siliciée, des réactions de fixation de groupement alkyles sur un noyau benzénique à partir de dérivés carbonylés ont été également réalisées, en particulier à partir de la diphenylphénylcétone³.

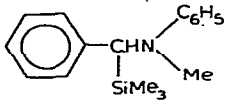
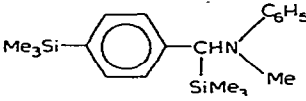
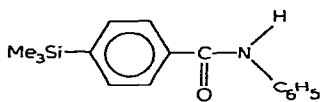
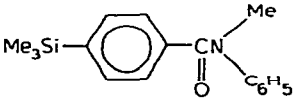
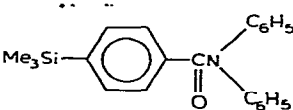
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Mode opératoire: Cas de la *N*-méthylbenzanilide

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un système d'agitation, nous introduisons 16.8 g (0.7 atome-g.) de Mg en poudre, 108 g (1 mole) de triméthylchlorosilane et 125 ml de THF, puis nous ajoutons, goutte à goutte, 63.3 g de *N*-méthylbenzanilide en solution dans 75 ml de THF; après addition nous chauffons 16 h à 90–95°. Nous essorons le solide formé et hydrolysons la solution de THF. Par distillations nous isolons; la *N*-méthylaniline, 11 g, Rdt. 31 %, Éb. 97°/25 mm; la *N*-méthyl *N*-phényl α -triméthylsilyl benzylamine, 3.7 g, Rdt. 5 %, Éb. 125–128°/25 mm, F. 72°; puis la *N*-méthyl *N*-phényl α -triméthylsilyl 4-triméthylsilyl benzylamine, 18 g, Rdt. 17 %, Éb. 170°/2 mm, recristallisée dans l'alcool F. 86°, enfin le *N*-méthyl *N*-phényl 4-triméthylsilyl benzanilide, 23 g, Rdt. 30 %, Éb. 175–180°/2 mm, recristallisé dans le pentane F. 102°. En queue de distillation, il reste 20 g de produits qui n'ont pas été identifiés.

TABLEAU 2

CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSES ÉLÉMENTAIRES

Dérivé	F. (°C)	Analyses trouvé (calc.) (%)			
		C	H	N	Si
	(IV) 72	75.67 (85.85)	8.80 (8.55)	5.44 (5.20)	10.47 (10.40)
	(V) 86	70.33 (70.18)	9.12 (9.36)	4.26 (4.09)	16.53 (16.38)
	(VI) ^a 142	71.34 (71.37)	7.01 (7.04)	5.22 (5.21)	10.36 (10.41)
	(VII) 102	72.22 (72.08)	7.53 (7.42)	5.00 (4.94)	9.82 (9.89)
	(VIII) 145	76.32 (76.52)	6.74 (6.66)	4.18 (4.0)	8.33 (8.11)

^a Ce composé avait été décrit (ref. 4).

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

Dérivé	IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	RMN ^a (ppm)			
		$\delta(\text{Me}_3\text{Si})$	$\delta(\text{NCH}_3)$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$
(IV)		0.18	3.25	4.36	7.0
(V)		0.18 et 0.25	3.24	4.35	7.5 et 6.5
(VI)	1648	0.21	3.40		7.32
(VII)	1630	0.20			7.25 et 7.10
(VIII)	1653	0.20			7.30 et 7.10

^a Référence interne: TMS.

Le processus expérimental est le même pour les autres anilides. Nous avons ainsi synthétisé des dérivés siliciés, nouveaux pour la plupart. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans les tableaux 2 et 3.

CONCLUSION

Par action du triméthylchlorosilane et du magnésium en présence de THF sur les amines aromatiques *N*-arylées, nous obtenons de nouvelles réactions de silylation : d'une part une réduction de la fonction amide en fonction amine benzylique accompagnée d'une silylation soit sur le carbone benzylique, soit sur le noyau benzénique ; d'autre part une silylation du noyau aromatique de l'amide sans modification de la fonction initiale. Cette dernière réaction nous permet d'accéder directement à des amides siliciés dont la synthèse par d'autres méthodes serait longue et délicate.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. BOURGEOIS, R. CALAS, N. DUFFAUT ET J. DUNOGUES, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 79.
- 2 R. CALAS, à paraître.
- 3 G. O. SCHENCK ET G. MATTHIAS, *Tetrahedron*, 8 (1967) 699.
- 4 H. R. KRISIAK, *Diss. Abstr.*, 14 (1954) 1928.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)