

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 157-160
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

N-TRIMETHYLSILYLDIPHENYLCETENIMINE: REACTION AVEC LES CHLORURES D'ACIDES

PHILIPPE CAZEAU, J.-P. LLONCH, F. SIMONIN-DABESCAT et E. FRAINNET

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No.35, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 24 juillet 1975)

Summary

N-trimethylsilyldiphenylketenimine reacts with acid chlorides leading to β keto nitriles of the general formula $\text{RCOC}(\text{Ph})_2\text{CN}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CHCl}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}$).

Résumé

La *N*-triméthylsilyldiphénylcétènimine réagit avec les chlorures d'acides en conduisant à des nitriles β -cétoniques du type $\text{RCOC}(\text{Ph})_2\text{CN}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CHCl}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}$).

Introduction

Nous avons dans de précédentes publications [1-3] indiqué la possibilité pour des groupes trialkylsilyles portés par l'atome d'azote de *N*-trialkylsilyldiphénylcétènimines de s'échanger avec un atome d'hydrogène pour donner suivant le cas, des amines, des hydroxylamines ou des éthers d'énol triméthylsiliés.

Nous envisageons ici, la réactivité de la *N*-triméthylsilyldiphénylcétènimine (I) vis-à-vis de différents chlorures d'acides; ceux-ci se révèlent, suivant les cas, plus ou moins réactifs; ces réactions conduisent, de façon univoque, à des nitriles β -cétoniques.

Résultats

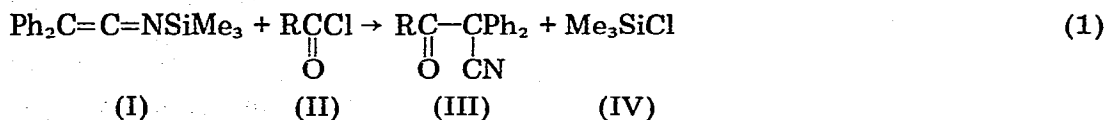
En série stannique Neumann et al. [4] ont signalé la réactivité de *N*-tri-*n*-butylstannylcétènimines vis-à-vis des chlorures de benzoyle et d'acétyle permettant l'obtention de phényl ou de méthyl cétones dinitriles maloniques du type $\text{RR}'\text{CHC}(\text{CN})_2\text{CO}\Sigma$ (avec $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ar}$; $\Sigma = \text{Ph}, \text{CH}_3$).

TABLEAU I
LES RESULTATS OBTENUS PAR L'EQUATION 1

R	Ph ₂ C(CN)COR	Rdt. (%)
Ph	Solide blanc (cyclohexane) (F. 128°C)	90
CH ₃	Liquide (Eb. 160°C/1 mm Hg)	90
CH ₃ CHCl	Liquide (se décompose à la distillation)	95
C ₆ H ₁₁	Liquide rouge visqueux	80
t-Bu	—	—

En série siliciée nous avons observé que la *N*-triméthylsilyldiphénylcéténimine (I) présente un comportement analogue vis-à-vis des divers chlorures d'acides étudiés; toutefois la réactivité devient très faible, voire même nulle, avec le chlorure de pivaloyle.

Nous présentons dans le Tableau 1 l'ensemble des résultats obtenus qui peuvent être schématisés par l'équation générale:



- a, R = Ph
b, R = CH₃
c, R = CH₃CHCl
d, R = C₆H₁₁
e, R = t-Bu

Partie expérimentale

Chlorure de benzoyle

Dans un ballon de 25 ml, sous atmosphère d'argon, on introduit 0.0125 mol (3.3 g) de I et 0.0125 mol (1.75 g) de PhCOCl (IIa) fraîchement distillé (Eb. 110°C/25 mmHg). L'évolution de la réaction est suivie par spectroscopie IR. Un précipité apparaît après 3 h de réaction. La céténimine I a complètement disparu après 22 h de réaction. On chasse alors Me₃SiCl formé et cristallise dans le cyclohexane le précipité, PhCOC(CN)Ph₂ (IIIa). F. 128°C, rdt. 90%. Analyse: trouvé: C, 83.84; H, 5.20; O, 5.48; N, 5.28. C₂₁H₁₅ON calc.: C, 84.84; H, 5.05; O, 5.38; N, 4.71%. IR (film, suspension dans nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2230; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1695 cm⁻¹. RMN (solvant CCl₄, référence interne TMS): pour δ compris entre 7 et 8 ppm un ensemble de deux massifs dus aux protons aromatiques.

Chlorure d'acétyle

Nous avons mis à réagir, sous atmosphère d'argon, 0.0125 mol (3.3 g) de I avec 0.0125 mol (1 g) de CH₃COCl (IIb) fraîchement distillé (Eb. 51°C/760 mm Hg). On suit l'évolution de la réaction par spectroscopie IR. Au bout de 22 h, I a totalement disparu.

On chasse alors sous vide Me₃SiCl et on distille un liquide incolore identifié à CH₃COC(CN)Ph₂ (IIIb). Eb. 160°C/1 mmHg; n_D^{20} 1.5740; rdt. 90%. Analyse:

trouvé: C, 82.6; H, 5.96; O, 5.16; N, 5.89. $C_{16}H_{13}ON$ calc.: C, 81.70; H, 5.53; O, 6.80; N, 5.95%. IR (film, liquide pur): $\nu(C\equiv N)$ 2240; $\nu(C=O)$ 1725 cm^{-1} . RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(CH_3)$ 2.35 (3H, s *); $\delta(H$ aromatiques) 7.15 ppm (10H, s).

Notons que l'on obtient le même résultat en utilisant du chlorure d'acétyle non distillé. La durée de la réaction n'est plus que de quinze minutes et on note une faible élévation de température.

Chlorure de chloro-2 propanoyle

Dans un ballon de 25 ml, sous atmosphère d'argon, on introduit 0.0125 mol (3.3 g) de I et 0.0125 mol (1.7 g) de IIc fraîchement distillé (Eb. 110°C).

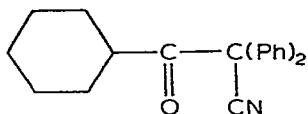
La réaction est très exothermique et une coloration rouge sombre apparaît. Après quinze minutes la réaction est achevée. Par spectroscopie IR on vérifié la disparition de la bande $\nu(C=C=N)$ et l'apparition de nouvelles bandes en particulier $\nu(C=O)$ 1735 et $\nu(C\equiv N)$ 2245 cm^{-1} .

On chasse sous pression réduite Me_3SiCl formé. Le composé $CH_3CHClCO-C(CN)Ph_2$ (IIIc) se décomposant au chauffage, il n'a pu être distillé même sous pression réduite de 1 mmHg. Rendement en produit brut 95%. Analyse: trouvé: C, 73.1; H, 5.39; O, 4.96; N, 5.17; Cl, 11.11. $C_{17}H_{14}ONCl$ calc.: C, 71.95; H, 4.94; O, 5.64; N, 4.94; Cl, 12.5%. RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(CH_3)$ 1.5 (3H, d, J 6.6 Hz); $\delta(CH-Cl)$ 4.8 (1H, q, J 6.6 Hz); $\delta(H$ aromatiques) 7.2 ppm (10H, s).

Chlorure de l'acide cyclohexane carboxylique

Dans un ballon de 25 ml, sous atmosphère d'argon, nous avons mis à réagir 0.0125 mol (3.3 g) de I et 0.0125 mol (1.85 g) de $C_6H_{11}COCl$ (II d) fraîchement distillé (Eb. 90°C/25 mmHg).

On suit l'évolution de la réaction par IR. Après 111 h la bande $\nu(C=C=N)$ n'apparaît plus dans le spectre IR du mélange réactionnel. On chasse alors Me_3SiCl , il reste un produit rouge visqueux qui cristallise mal et dont les caractéristiques physicochimiques permettent de l'identifier à III d, rdt. 80%.



(III d)

Analyse: trouvé: C, 82.87; H, 6.73; O, 5.49; N, 4.67. $C_{21}H_{21}ON$ calc.: C, 83.16; H, 6.93; O, 5.28; N, 4.62%. IR (film, solvant CCl_4): $\nu(C=O)$ 1690 (large); $\nu(C\equiv N)$ 2220 cm^{-1} . RMN (solvant CCl_4 , référence interne TMS): $\delta(H$ cyclohex.) entre 0.7 et 2 (11H, mf); $\delta(H$ aromatiques) entre 7.2 et 8 ppm (10H, mf).

Chlorure de pivaloyle

Nous n'avons pas noté de réaction à partir d'un mélange équimolaire de I

* s = singulet, d = doublet, q = quadruplet, mf = massif.

et de chlorure de pivaloyle maintenu pendant trente jours sous agitation à température ambiante.

Références

- 1 J.-P. Llonch et E. Frainnet, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 276 (1973) 1303.
- 2 J.-P. Llonch, F. Duboudin, G. Vinçon, F. Dabescat et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) C24
- 3 Ph. Cazeau, J.-P. Llonch, F. Simonin-Dabescat et E. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 145.
- 4 R. Sommer, E. Müller et W.P. Neumann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 11.