

Journal of Organometallic Chemistry, 148 (1978) 225—231
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

C-SILYLATION DE COMPOSES A FONCTION NITRILE. SYNTHÈSE DE NITRILES α -SILICIÉS

ALPHONSE EKOUYA, JACQUES DUNOGUES, NORBERT DUFFAUT et
 RAYMOND CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (No. 35). Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 3 octobre 1977)

Summary

The direct silylation by $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ of saturated nitriles having a hydrogen atom in the α position with respect to the function leads, according to a simple and rapid process, to the corresponding α -silylated nitriles in yields that are moderate but much higher than those given by the comparable previously known routes. α , β -Unsaturated nitriles give the derivatives resulting from the disilylation of the double bond. Allyl or benzyl cyanide and diphenyl acetonitrile first undergo the elimination of the nitrile group (which behaves as a halogen atom) whereas cyanamide affords bis(trimethylsilyl)carbodiimide giving after further silylation the unexpected tris(trimethylsilyl)amine.

Résumé

La silylation directe, par le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$, de nitriles saturés possédant un atome d'hydrogène en α de la fonction permet d'accéder aux nitriles α -siliciés correspondants d'une manière simple et rapide, et avec des rendements qui, bien que modestes, sont très supérieurs à ceux donnés par les méthodes comparables précédemment proposées. Dans le cas de nitriles α -éthyléniques les dérivés de disilylation de la double liaison (nouveaux dans la série étudiée) ont été obtenus. Les cyanures de benzyle, d'allyle et le diphenylacétonitrile subissent en premier lieu l'élimination du groupe nitrile qui se comporte comme un atome d'halogène alors que le cyanamide conduit à la bis(triméthylsilyl)carbodiimide elle-même transformable, de façon inattendue en tris(triméthylsilyl)amine.

1. Introduction

L'étude de la silylation des nitriles par le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ a été entreprise pour trois raisons:

(a) La *C*-silylation de tels composés par le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ n'avait pu être réalisée que dans deux cas: le cinnamitrile et l' α -phénylcinnamitrile [1] alors que le crotonitrile avait conduit après hydrolyse à un dérivé purement organique [1] et que les nitriles aliphatiques ne réagissaient que très faiblement dans les conditions opératoires utilisées [1].

(b) La métallation par Na [2] ou *t*-BuLi [3] suivie de silylation conduisait, à partir de l'acétonitrile, à un grand nombre de produits parmi lesquels $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-CN}$ isolé en quantité extrêmement faible, les rendements étant respectivement de 2% (en utilisant Na) [2] et 9% (*t*-BuLi) [3a] *.

(c) L'accès aux nitriles α -siliciés qui constituent d'intéressants intermédiaires de synthèse [4] n'était pratiquement possible, à partir des nitriles correspondants, qu'en série benzylrique [5,6] alicyclique [7] ou allylique [8], mais pour obtenir des nitriles α -siliciés en série aliphatique saturée, il était nécessaire d'utiliser d'autres produits de départ; ainsi des nitriles α -siliciés avaient pu être obtenus dans des conditions particulières, par hydrosilylation, en présence de divers catalyseurs, de nitriles α -éthyléniques [9] et, en ce qui concerne $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CN}$, on utilisait l'action de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ sur le cyanogène [10] ou l'isomérisation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$ obtenu par métallation par *n*-BuLi suivie de silylation de Me-NC [11a] **.

Devant ces problèmes et dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire sur les réactions de *C*-silylation, nous avons entrepris l'étude du comportement du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ vis-à-vis de divers nitriles, encouragés par un résultat préliminaire obtenu avec le méthacrylonitrile pour lequel nous avons réalisé une disilylation de la double liaison (rdt. 20%) [12].

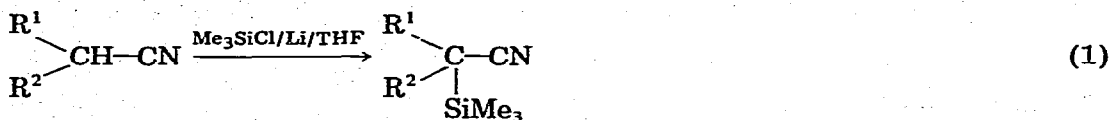
Les réactions donnent des résultats complexes et nous avons envisagé une étude sous l'angle purement synthétique: nous nous sommes attachés à isoler les produits légers formés au cours de ces réactions et, en particulier, ceux qui sont aisément séparables par distillation. Nous étudierons successivement la silylation de quelques nitriles aliphatiques puis de nitriles α -éthyléniques; enfin, nous envisagerons plusieurs cas particuliers qui nous ont conduits à des résultats surprenants: PhCH_2CN , Ph_2CHCN , $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ et enfin le cyanamide.

Notons que, dans tous les cas, il se produit un dégagement gazeux contenant très vraisemblablement de l'acide cyanhydrique aisément reconnaissable à son odeur. Toute l'expérimentation doit être conduite sous une hotte munie d'une ventilation efficace.

2. Résultats

2.1. Silylation de nitriles aliphatiques

Le seul produit aisément séparable est le nitrile α -silicié (éq. 1). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.



* Signalons qu'à partir de $\text{MeC}(\text{OSiMe}_3)\text{CN}$ Wright et West [3b] ont pu synthétiser $\text{MeC}(\text{SiEt}_3)(\text{OSiMe}_3)\text{CN}$.

** Pour la préparation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$ voir aussi [11b].

TABLEAU 1

SYNTHÈSE DE NITRILES α -SILICIÉS A PARTIR DE NITRILES SATURÉS SUIVANT EQ. 1

R ¹	R ²	Produit obtenu	Rdt. (%)
H	H	Me ₃ SiCH ₂ CN (I)	30
H	Me	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}-\text{CN} \end{array}$ (II)	30
Me	Me	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Me}-\text{C}-\text{CN} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$ (III)	20

Le Tableau 1 appelle les remarques suivantes:

(1) Les rendements sont relativement faibles mais pourtant considérablement plus élevés que ceux obtenus à partir de Me₃SiCl/Na/éther (2%) [2] ou même en utilisant t-BuLi pour la métallation (9%) [3]. Les produits ont été ici séparés avant hydrolyse; si l'on opère après hydrolyse le rendement est sensiblement le même ce qui montre, dans les deux premiers cas, que Me₃SiC(R')=C=NSiMe₃ ne se forme pas en quantité notable car il donnerait le nitrile α -silicié.

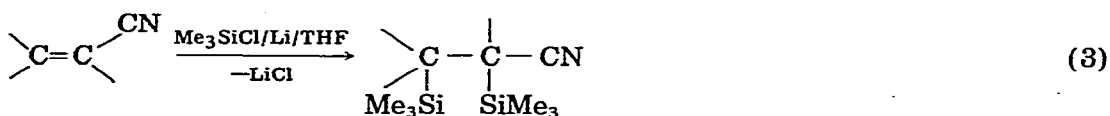
(2) La réaction est très complexe et de nombreux produits sont formés, difficiles à identifier mais, en IR, on note la bande d'absorption d'un autre nitrile silicié plus lourd.

(3) Dans cette opération, comme dans toutes les réactions étudiées, il se forme de l'hexaméthylidisilane selon le processus bien connu [13] (éq. 2).



2.2. Silylation de nitriles α -éthyléniques

Ici encore la réaction est extrêmement complexe et nous avons seulement séparé et isolé le produit issu d'une disilylation de la double liaison (éq. 3).



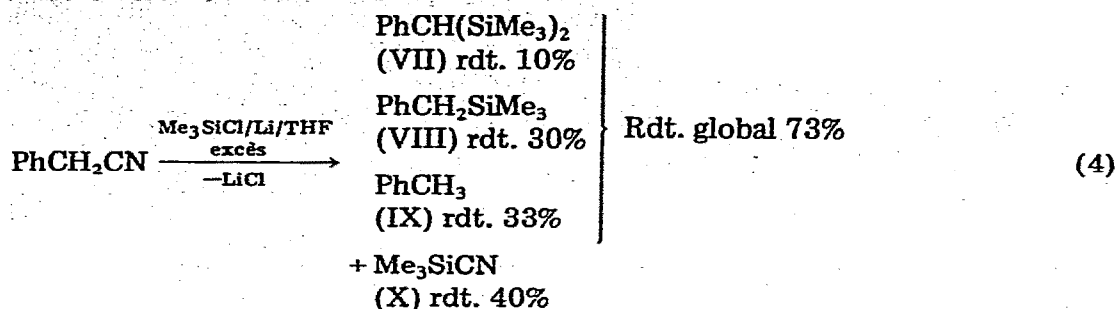
Les rendements sont cependant très faibles: 10% pour Me₃SiCH₂CH(SiMe₃)CN (IV) et Me₃SiCH(Me)CH(SiMe₃)CN (V) et 20% pour Me₃SiCH₂C(SiMe₃)(Me)CN (VI) mais ce sont les premiers dérivés de ce type qui aient été obtenus.

Nous opérons avec un excès de Me₃SiCl et de lithium et Me₆Si₂ se forme en forte proportion.

2.3. Cas particuliers

2.3.1. Cyanure de benzyle. Le résultat est ici tout-à-fait différent. En effet nous n'avons pas mis en évidence la formation de quantités notables de PhCH(SiMe₃)CN mais l'hydrogène benzylique réagit après le groupe nitrile qui se comporte ici comme un halogène puisque Me₃SiCN se forme en quantité importante.

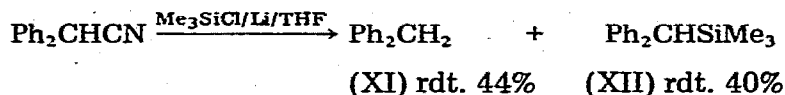
Le schéma réactionnel est le suivant (éq. 4). Ce résultat est important sur le plan théorique pour deux raisons:



(a) Il montre les propriétés réductrices du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ (réduction de PhCH_2CN) et surtout l'efficacité de cet agent de silylation puisqu'il permet la substitution d'un hydrogène benzylique par un groupe SiMe_3 .

(b) En ce qui concerne le mécanisme réactionnel ces résultats sont en défaveur, ici, de la formation intermédiaire de Me_3SiLi (qui aurait réagi sur la fonction nitrile). Toutefois, comme nous n'avons pas réalisé un bilan complet de la réaction (puisque'il reste environ 10% de PhCH_2CN n'ayant pas réagi et que le rendement global en produits aromatiques est de 73%) nous ne pouvons pas tirer de conclusion définitive.

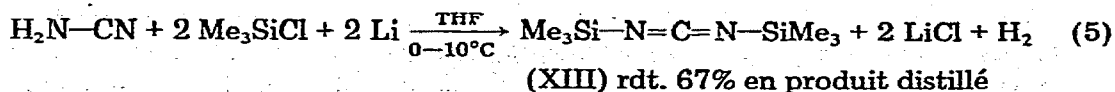
2.3.2. *Diphénylacétonitrile*. Les résultats confirment ceux obtenus avec le cyanure de benzyle:



Par contre, nous n'avons pas mis en évidence la formation de quantités notables de Me_3SiCN dans ce cas. Ceci peut s'expliquer en raison d'un mode opératoire tout-à-fait différent. Me_3SiCN pourrait réagir au sein du milieu en donnant Me_6Si_2 et LiCN , en présence de lithium et de Me_3SiCl . En effet, Me_3SiCN traité par $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ disparaît et si l'on excepte des produits lourds formés en très faible quantité et qui n'ont pu être identifiés, nous observons la formation de Me_6Si_2 (et $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$).

2.3.3. *Cyanure d'allyle*. La réaction est également très complexe puisque par CPV couplée avec un spectromètre de masse, nous avons mis en évidence des produits de di-, tri-, tétra- et même pentasilylation. Le seul produit isolé pur a été Me_3SiCN (~30%).

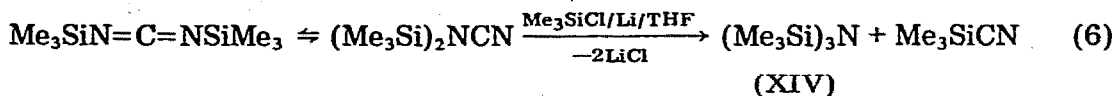
2.3.4. *Cyanamide*. Ce composé a été envisagé dans le cadre d'études de la silylation de fonctions tétravalentes par $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$. Le premier stade de la silylation est la formation du carbodiimide disilicié (éq. 5) que l'on peut obtenir par ailleurs par silylation directe du cyanamide par Me_3SiCl en présence de Et_3N [14].



Rappelons que la substitution des deux atomes d'hydrogène par deux groupe-

ments organiques déplace l'équilibre des deux formes cyanamide—carbodiimide vers la structure carbodiimide [15].

Lorsque la silylation est poursuivie plus avant on obtient, de façon inattendue, la tris(triméthylsilyl)amine (XIV) (rdt. 50%), ce qui constitue une voie d'accès rapide à ce composé dont la formation peut s'expliquer comme suit (éq. 6).



Cependant et vraisemblablement pour les raisons précédemment évoquées, Me_3SiCN n'a pas été isolé dans ces réactions.

Il faut noter que dans ce cas, comme en série benzylique et allylique, le groupe nitrile réagit comme un atome d'halogène.

3. Conclusion

(a) Nous proposons une méthode d'accès aux nitriles α -siliés, par silylation directe des nitriles, qui possède une valeur synthétique réelle en dépit des rendements modestes puisque leur accès par d'autres voies est très difficile. De même, en série purement aliphatique, nous avons obtenu des nitriles α, β -disiliés.

(b) Dans le cas de nitriles benzyliques et du dérivé disilié du cyanamide, nous avons montré que le groupe nitrile peut réagir comme un halogène, ce qui permet un accès direct à des benzylsilanes d'une part et à la tris(triméthylsilyl)amine d'autre part.

4. Partie expérimentale

Nous renouvelons ici les précautions opératoires dont il a été question dans l'introduction en raison des risques présentés par la formation de HCN.

4.1. Silylation de nitriles α -éthyléniques

Dans un ballon de Grignard de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à CaCl_2 , nous introduisons 150 ml de THF anhydre, 0.22 at. g de lithium finement granulé et 0.25 mol de Me_3SiCl . Le milieu réactionnel est ensuite refroidi vers 0°C par un bain de glace ou de glace-sel. Nous y ajoutons alors, goutte à goutte, 0.1 mol de nitrile. La réaction est exothermique et la température s'élève très rapidement jusqu'à 30°C si l'on opère sans précautions. En fait, la vitesse d'addition est réglée de façon à maintenir la température au dessous de 10°C (environ 30 min d'addition). Au bout de 2 h d'agitation supplémentaire après la fin de l'addition, le lithium a complètement disparu et le milieu réactionnel est coloré en jaune. Le chlorure de lithium est filtré. Le solvant, les produits légers (Me_3SiCl restant, Me_6Si_2 , $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$...) sont éliminés. Puis, par distillation fractionnée, nous séparons les nitriles α -siliés.

4.2. Silylation de nitriles saturés $\text{RR}'\text{CHCN}$

Nous opérons de la même façon que précédemment avec toutefois quelques changements dans le rapport des quantités de réactifs.

Dans le cas de l'acétonitrile, les meilleurs rendements semblent être obtenus avec un excès de Me_3SiCl et de lithium par rapport au nitrile (3-4/3-4/1 mol).

Dans les deux autres cas, la variation de ce rapport ne modifie pas de manière sensible les résultats. Nous avons donc opéré avec le rapport: 1,5/1.5/1 mol.

La réaction n'est pas très exothermique. Toutefois, la température est maintenue par refroidissement entre 0 et 5°C durant 2 h après la fin de l'addition. L'extraction et la séparation des produits sont effectués comme précédemment.

4.3. Silylation de PhCH_2CN et $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$

Nous opérons de la même façon que pour les nitriles éthyléniques. Notons que dans le cas du cyanure de benzyle, à la fin de la réaction, le milieu réactionnel est rouge.

4.4. Cas du diphenylacétonitrile

Nous avons apporté une légère modification dans le mode opératoire en intervertissant le nitrile et le chlorosilane. Ainsi, dans le ballon réactionnel, nous dissolvons Ph_2CHCN (0.03 mol) dans 100 ml de THF et nous introduisons 0.1 at. de lithium. Le milieu est alors refroidi vers 0°C. Nous additionnons ensuite, goutte à goutte, et très lentement, le chlorosilane. Au début, la température peut monter rapidement jusqu'à 20°C. La réaction peut être terminée après 1-2 h. Le milieu est vert ou jaune.

4.5. Silylation de H_2NCN

Nous avons suivi le même mode opératoire que pour les nitriles α -éthyléniques. La réaction est très rapide (environ 1 h pour 0.1 mol de H_2NCN).

TABLEAU 2

LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DE QUELQUES PRODUITS OBTENUS

Composés ^a	Eb. (°C/mmHg)	RMN (δ , ppm) ^b	Pics caract. observés en spectrométrie de masse
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CN}$ (I)	66/35	$-\text{CH}_2-$: 1.6 (s) $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0.2 (s)	
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CN}$ SiMe_3 (II)	75/30	$>\text{CH}-$: 1.6 (m) CH_3- : 1.2 (d) $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0.1 (s)	127 (M) 112 (M-15) 73
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CN}$ SiMe_3 (III)	81/48	Me_2C : 1.3 (s) $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0.2 (s)	
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN}$ SiMe_3 (IV)	65/0.8	$-\text{CH}-$: 1.4-1.7 (m) $-\text{CH}_2-$: 0.5-1 (m) 2 $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0.1 et 0.15 (s)	199 (M) 184 (M-15) 73
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CN}$ ^c Me_3Si SiMe_3	80/0.1	$\text{CH}_3-\text{CH}-$: 0.7-1.5 (m) $>\text{CH}-\text{CN}$: 1.6-2.6 (m) 2 $\text{Me}_3\text{Si}-$: 0.2 et 0.35 (s)	

^a Tous les composés possèdent, en IR, des bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe_3 vers 1250, 840 et 750 cm^{-1} ainsi qu'une $\nu(\text{C}=\text{N})$ à 2220 cm^{-1} pour I, II et III et à 2200 cm^{-1} pour IV et V.

^b Dans CCl_4 , réf. int. CHCl_3 à 7.27 ppm. ^c Le produit n'a pas été identifié avec certitude.

4.6. Identification des produits obtenus

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Les produits ont été identifiés soit par comparaison à des échantillons de référence, soit à l'aide de méthodes physico-chimiques (IR, RMN, spectrométrie de masse). Nous rapportons dans le Tableau 2 les caractéristiques physiques et physico-chimiques de quelques produits obtenus.

Les composés VII—XIV ont été identifiés par comparaison à des échantillons de référence.

Bibliographie

- 1 M. Bolourtchian, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 303; M. Bolourtchian, Thèse d'Etat, Bordeaux, 1972.
- 2 M. Prober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2274.
- 3 (a) G.A. Gornowicz et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1714; (b) A. Wright et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3214.
- 4 Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Organometal. Rev. A*, 6 (1970) 355; J. Klebe, Silylation in Organic Synthesis, *Adv. Org. Chem.*, 8 (1972) 97.
- 5 J-P. Llonch et E. Frainnet, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 276 (1973) 1803.
- 6 D.S. Watt, *Synt. Commun.*, 4 (1974) 127.
- 7 C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 125.
- 8 S. Brenner et M. Bovete, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1377.
- 9 Voir par exemple les références citées dans Y. Lukevits et M.G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of Group IV Elements*, Consultants Bureau, a division of Plenum Publishing Corp. New-York, 1966, pp. 116—118, 180—199, 210—213, 248—249.
- 10 M. Prober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3224.
- 11 (a) R. West et G.A. Gornowicz, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 385; (b) V. Schöllkopf et F. Gerhart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 805.
- 12 J-P. Picard, A. Ekouya, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 51.
- 13 H. Gilman, K. Shiina, D. Aoki, B.J. Gaj, D. Wittenberg et T. Brennan, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 323.
- 14 L. Birkofer, A. Ritter et P. Richter, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 195.
- 15 F. Kurzer et K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 107.