

Preliminary communication

SYNTHÈSE RÉGIOSELECTIVE DE NITRILES PAR VOIE ORGANOSILICIQUE

G. DELERIS, J. DUNOGUES et R. CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie 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 3 avril 1976)

Summary

Chlorosulfonyl isocyanate adds to silylated hydrocarbons having an allylic, propargylic or acetylenic SiMe_3 group to give the corresponding *O*-silyl-*N*-chlorosulfonyl iminoethers in high yields. Treatment of the latter with pyridine allowed us to consider most of these silylated hydrocarbons as regioselective nitrile precursors.

Un des aspects de la chimie organosilicique en plein développement à l'heure actuelle concerne l'utilisation de composés organosiliciés en synthèse organique. Des recherches, effectuées dans notre laboratoire en particulier, ont montré que les hydrocarbures possédant un groupe triméthylsilyle porté par un carbone allylique, vinylique, acétylénique, propargylique ou arylique pouvaient être considérés comme des précurseurs d'allyl-, vinyl-, alcynyl- ou allénycétones [1—4], ou d'alcools propargyliques, alléniques, allyliques ou γ,δ -insaturés [5,6].

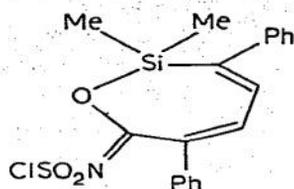
Ces réactions, simples et rapides, conduisent, dans la quasi totalité des cas, à des synthèses régiosélectives guidées par la position du groupe triméthylsilyle dans le produit de départ.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons montré que l'action de l'isocyanate de chlorosulfonyle ($\text{ClSO}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) sur ces hydrocarbures siliciés donnait, dans un premier stade, des *N*-chlorosulfonyl iminoéthers siliciés de la forme $\text{RC}(\text{OSiMe}_3)=\text{NSO}_2\text{Cl}$ qui, traités par une base, conduisent aux nitriles correspondants, $\text{RC}\equiv\text{N}$.

Nous présentons ici les premiers résultats d'une étude que nous développons d'un point de vue synthétique dans la série des composés siliciés α,β - ou β,γ -éthyléniques ou acétyléniques.

Les seuls exemples de réaction entre l'isocyanate de chlorosulfonyle et des composés organosiliciés à notre connaissance ont été décrits par Barton et

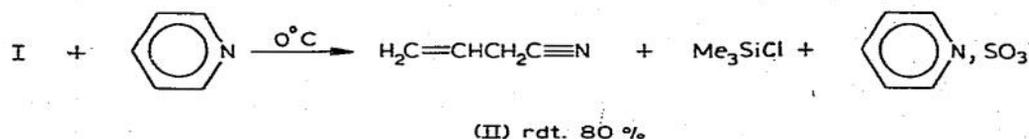
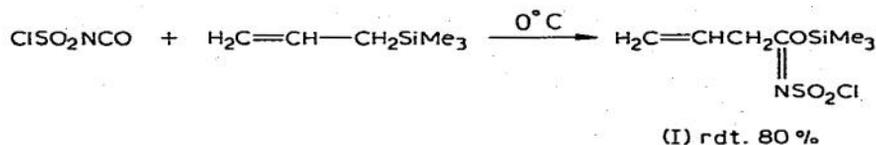
Rogido [7] qui, dans le cadre d'une étude de cycloaddition à une série d'hétérocyclopentadiènes, ont envisagé son addition au diméthyl-1,1 diphényl-2,5 sila-1 cyclopentadiène-2,4 (ils obtiennent ainsi le dérivé A) et au *trans* styryltriméthylsilane.



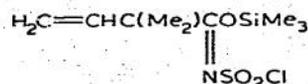
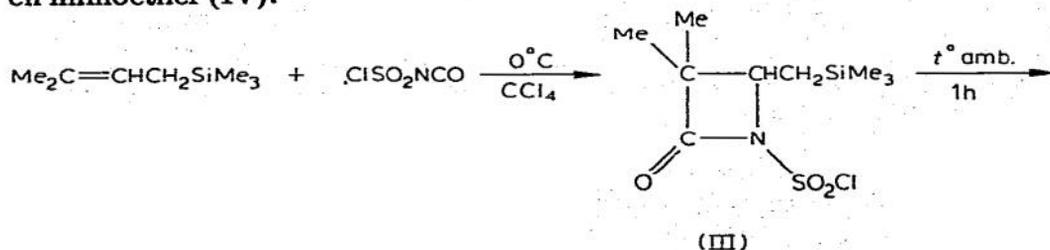
(A)

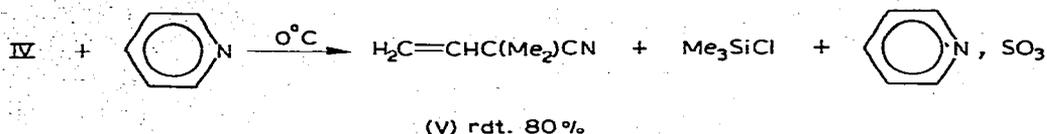
En série allylique

En additionnant l'isocyanate de chlorosulfonyle à 0°C sur l'allyltriméthylsilane en solution dans CCl₄ et en maintenant le milieu réactionnel 1/2 h à 0°C nous avons obtenu l'adduit I qui, traité par de la pyridine, conduit au butène-3 nitrile avec un rendement global d'environ 65% selon:

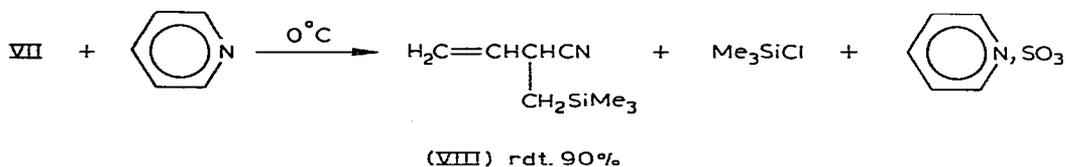
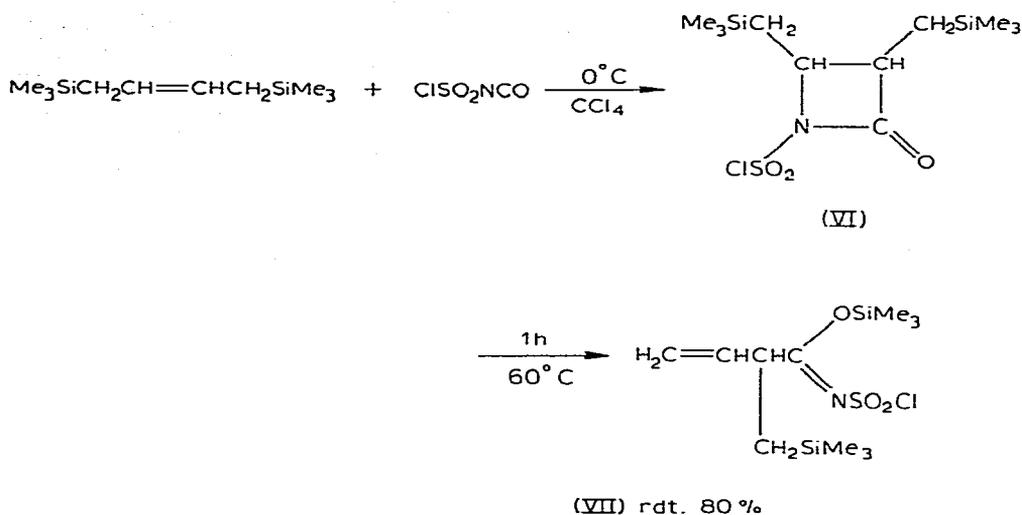


Avec le prényltriméthylsilane, dans les mêmes conditions opératoires, nous avons pu mettre en évidence par IR ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1812 cm⁻¹) la présence d'un β -lactame *N*-chlorosulfonylé (III) qui se transpose à température ambiante en iminoéther (IV):





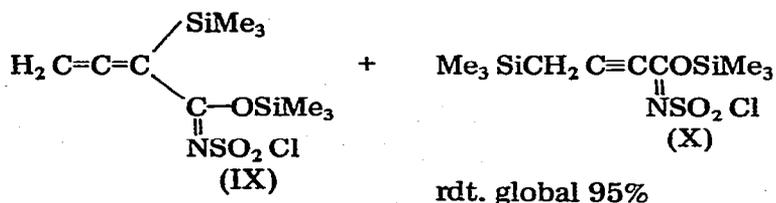
Dans le cas du bis(triméthylsilyl)-1,4 butène-2 la transposition en imino-éther du β -lactame formé nécessite un chauffage à 60°C pendant 1 h:



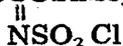
Dans tous les cas la réaction s'effectue avec transposition allylique totale.

Nous avons effectué deux essais de réaction en série acétylénique et propargylique:

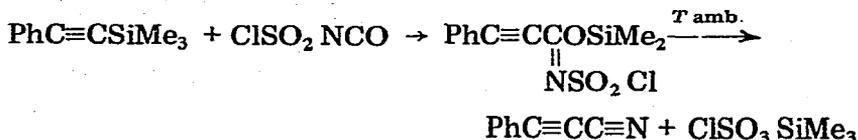
(i) Dans des conditions opératoires semblables aux précédentes le bis(triméthylsilyl)-1,3 propyne réagit sur ClSO_2NCO pour conduire à IX et X dans le rapport d'environ (4/1):



(ii) Nous avons additionné ClSO_2NCO au (phényléthyne)triméthylsilane en solution dans CCl_4 (0°C) et poursuivi la réaction 24 h à température ambiante. On observe, en IR, la disparition des bandes d'absorption caractéristiques de ClSO_2NCO (2250 cm^{-1}) et de $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (2160 cm^{-1}) et l'apparition de bandes à 2210 , 2120 et 1520 cm^{-1} que l'on peut attribuer à $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{N}$ et $\text{PhC}\equiv\text{CCOSiMe}_3$, qui n'ont pas été isolés.



On peut donc, sous toutes réserves, envisager une réaction selon:



Nous avons observé, en série allylique, une telle réaction thermique d'élimination de chlorosulfonate de triméthylsilyle qui conduit au nitrile à partir de III (chauffage 1 h à 80°C); mais lors de l'hydrolyse l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique formés entraînent la polymérisation de IV.

L'action de l'isocyanate de chlorosulfonyle sur des composés insaturés purement carbonés avait déjà été brevetée [8,9] mais il faut signaler que: (a) en série éthylénique, les conditions d'obtention des nitriles à partir des *N*-chlorosulfonyl β -lactames formés sont relativement dures (traitement par le DMF 16–64 h à 70 – 80°C) et que cette réaction conduit, sauf exception, à des mélanges composés en majorité de nitriles- α,β -éthyléniques, avec des rendements très variables [10]; (b) en série acétylénique [9,11] la réaction ne conduit en aucun cas à la formation de nitrile mais d'adduit 1/1 dans le cas du phénylacétylène, 1/2 dans le cas, par exemple, de l'hexyne-3 (structure uracile).

Les résultats que nous avons d'ores et déjà obtenus montrent l'intérêt que présente cette méthode par voie organosilicique dans la synthèse de nitriles insaturés, surtout si l'on envisage les conditions très douces de réaction, la régiosélectivité quasi-quantitative de la cyanuration à l'inverse de ce qui est observé en série carbonée pure et les rendements élevés obtenus.

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte, avec agitation. Les produits formés ont été identifiés sans ambiguïté par IR et RMN. En particulier on peut, en IR, observer l'apparition de l'iminoéther (bandes d'absorption caractéristiques à 1510 – 1540 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) et 1380 et 1170 cm^{-1} (SO_2).

Bibliographie

- 1 L. Birkofer, A. Ritter et H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3280.
- 2 R. Calas, J. Dunoguès, J.-P. Pillot, C. Biran, F. Piscioti et B. Arreguy, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 149.
- 3 J.-P. Pillot, J. Dunoguès et R. Calas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 2143.
- 4 J.-P. Pillot, J. Dunoguès et R. Calas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 789.
- 5 G. Déleris, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 43.
- 6 G. Déleris, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, sous presse.
- 7 T.J. Barton et R.J. Rogido, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 582.
- 8 Hoechst A.G., Brevets Allemands No. 1253704, 1967; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 68488 z et No. 1259893, 1968; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 68094 t.
- 9 H. Bestian, *Pure Appl. Chem.*, 27 (1971) 611.
- 10 E.J. Moriconi et C.C. Jalandoni, *J. Org. Chem.*, 40 (1970) 3796.
- 11 E.J. Moriconi et al., *Tetrahedron Lett.*, (1970) 27.