

Journal of Organometallic Chemistry, 188 (1980) 141–150
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DANS LA SERIE DES ORGANOSILYLAZOLES

I. ACTION DES HALOGENURES D'ALKYLE, DES CHLORURES D'ACIDE ET DES CETONES HALOGENEES

J.P. GASPARINI, R. GASSEND, J.C. MAIRE,

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4 (France)

et J. ELGUERO

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 19 juillet 1979)

Summary

The reactivity of organosilylamines of imidazole, pyrazole, 1,2,4-triazole and benzotriazole towards alkyl halides, acidic chlorides and halogenated ketones has been studied. Except for 1-trimethylsilylimidazole, which gives a mixed quaternary salt, reactions with primary halides lead to the corresponding 1-alkylated heterocyclic compounds in high yields; in each case only one isomer is obtained (1-alkyl-1,2,4-triazole and 1-alkylbenzotriazole). Similarly acidic chlorides give 1-acylated derivatives in quantitative yields. Finally α - or β -halogenated ketones show different behaviour and give the addition or substitution products.

Résumé

La réactivité des dérivés organosiliciés de l'imidazole, du pyrazole, du triazole-1,2,4 et du benzotriazole a été étudiée vis à vis des halogénures d'alkyle, des chlorures d'acide et des cétones halogénées. Excepté le cas du triméthylsilyl-1 imidazole, qui donne un sel quaternaire mixte, l'action des halogénures primaires conduit aux alkyl-1 azoles correspondants avec des rendements très élevés; dans tous les cas un seul isomère est obtenu (alkyl-1 triazole-1,2,4 et alkyl-1 benzotriazole). De même, les chlorures d'acide donnent quantitativement les dérivés 1-acylés correspondants. Enfin, les cétones α et β halogénées ont un comportement différents et donnent des réactions qui conduisent soit au produit d'addition, soit au produit de substitution.

Introduction

Les méthodes de préparation des organosilylazoles sont connues depuis les travaux de Birkofer [1]. Nous avons donc utilisé ce mode de préparation pour obtenir le triméthylsilyl-1 imidazole (I), le triméthylsilyl-1 pyrazole (II), le triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4 (III) et le triméthylsilyl-1 benzotriazole (IV).

La méthode qui avait été utilisée par Pommier et Lucas [2] pour préparer le triméthylsilyl-1 pyrrole, à partir de son homologue organostannique et que nous avons à notre tour mise en oeuvre pour préparer les organosilylazoles étudiés, conduit à des rendements équivalents à ceux de la méthode de Birkofer.

Il faut souligner que les organosilylazoles sont des composés très facilement hydrolisables qui doivent être conservés sous atmosphères inerte.

1. Halogénures d'alkyle

Nous avons étudié le comportement des organosilylazoles que nous avons préparés vis à vis des différents halogénures d'alkyle et nous allons présenter les résultats pour chaque hétérocycle utilisé.

1.1. Cas du triméthylsilyl-1 imidazole (I)

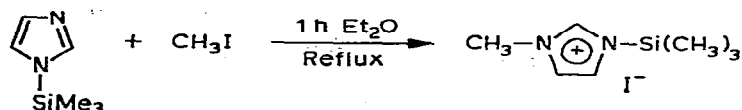
Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Ce qui surprend à la lecture de ce tableau c'est le faible rendement obtenu en alkyl-1 imidazole. Ceci s'explique par l'obtention du sel quaternaire mixte

TABLEAU 1
REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 IMIDAZOLE ET DIFFERENTS HALOGENURES

Halogénures	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Iodure de méthyle	1 h à reflux (Et ₂ O)	24	méthyl-1 imidazole Eb. 96—108°C/13 mmHg
Iodure de méthyle	15 min à reflux (CH ₃ CN)	25 à 30	méthyl-1 imidazole
Chlorure de n-butyle	50 h à 100°C	20	n-butyl-1 imidazole Eb. 111—115°C/15 mmHg
Bromure de n-butyle	4 h à 80°C	20	n-butyl-1 imidazole
Iodure de n-butyle	2 h à 80°C	10	n-butyl-1 imidazole
Bromo-2 butane	150 h à 80°C	10	s-butyl-1 imidazole Eb. 140—142°C/760 mmHg
Bromure de t-butyle	1 h à 80°C	0	dégagement d'isobutène
n-Bromoheptane	2 h à 120°C	45	n-hexyl-1 imidazole Eb. 166—168°C/30 mmHg
Bromure d'allyle	distillation directe	17	allyl-1 imidazole [11]
Chlorure de benzyle	2 h à 100°C	45	benzyl-1 imidazole [11]
Bromo-3 propyne-1	70 h à température ambiante (Et ₂ O)	5 à 10	propynyl-1 imidazole Eb. 115°C/15 mmHg
Bromo-1 propène-1	50 h à reflux (Et ₂ O)	0	pas de réaction
	24 h à 50°C	0	
Bromobenzène	100 h à 200°C	0	pas de réaction
	150 h à reflux (Et ₂ O)	0	

selon le schéma par exemple dans le cas de l'iodure de méthyle:



L'obtention de l'alkyl-1 imidazole à partir du sel quaternaire mixte n'a jamais pu être faite avec de bon rendements, quelle que soit la méthode de décomposition utilisée.

Le mécanisme de formation du sel quaternaire mixte est sans doute du type $\text{S}_{\text{N}}2$, avec attaque du doublet libre du second atome d'azote de l'hétérocycle.

La quantité de sel formé dépend de la nature de l'halogène. On a donc confirmation de la tendance qu'a l'imidazole à donner très facilement des sels quaternaires ce qui est d'ailleurs connu en chimie hétérocycle classique [3], tendance qui avait été aussi observée par Gassend avec le tributylstannyl-1 imidazole [10].

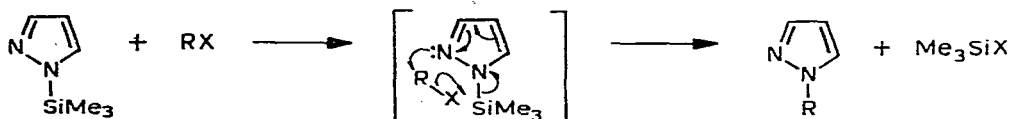
En conclusion, pour ce qui concerne la préparation d'alkyl-1 imidazole, on s'aperçoit que le passage par un intermédiaire organosilié n'offre que peu d'intérêt, compte tenu des faibles rendements obtenus par rapport à ceux qui donnent les voies classiques [3].

1.2. Cas du triméthylsilyl-1 pyrazole (II)

On constate à la lecture du Tableau 2 que les résultats sont très différents de ceux obtenus avec le triméthylsilyl-1 imidazole (I) que nous avons analysés plus haut. En effet, les halogénures primaires donnent le pyrazole *N*-alkylé avec un bon rendement.

Le mécanisme de ces réactions est du type $\text{S}_{\text{N}}2$ pour les raisons suivantes: les halogénures secondaires réagissent moins bien que les primaires; et le chloro-1 butène-2 ne donne que le produit de substitution directe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de formation du produit de transposition.

On peut donc proposer le schéma réactionnel suivant (qui n'implique pas nécessairement un mécanisme intramoléculaire):



En analysant les résultats, on peut dire que le passage par un intermédiaire silié est préférable aux méthodes de la chimie hétérocyclique classique [4] pour les raisons suivantes: les rendements en alkyl-1 pyrazole sont égaux ou supérieurs; et les réactions sont moins coûteuses puisque l'utilisation d'un iodure n'est pas obligatoire.

Il faut enfin noter que les dérivés siliés donnent des rendements légèrement inférieurs à ceux obtenus avec les organostanniques correspondants [10].

1.3. Cas du triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4 (III)

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Les conclusions qui ont été développées dans le cas du silylpyrazole sont encore applicables dans ce cas.

TABLEAU 2
REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 PYRAZOLE ET DIFFERENTS HALOGENURES

Halogénures	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Bromure de benzyle	10 h à 120°C	90	benzyl-1 pyrazole [11]
Bromure d'allyle	10 h à 100°C	89	allyl-1 pyrazole [11]
Chloro-1 butène-2	12 h à 100°C	91	(1-pyrazolyl)-1 butène-2 [11]
n-bromohexane	24 h à 110°C	82	n-hexyl-1 pyrazole Eb. 215— 217°C/760 mmHg
Bromo-2 butane	40 h à 100°C	41	2-butyl-1 pyrazole [11]
n-bromobutane	26 h à 100°C	84	n-butyl-1 pyrazole [11]
Bromobenzène	150 h à 120°C	0	pas de réaction

Il faut de plus souligner que dans le cas du triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4, les réactions de substitution conduisant aux dérivés alkylés sont très sélectives. On obtient en effet uniquement le triazole alkylé en position 1, alors que les méthodes classiques conduisent à un mélange de produit alkylés en position 1 et 4 [4-6].

1.4. Cas du triméthylsilyl-1 benzotriazole (IV)

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

On note à nouveau la similitude avec les deux cas précédents. Les conclusions sont donc les mêmes et les remarques que nous avons faites concernant la sélectivité de la réaction s'appliquent aussi ici. En effet, les méthodes classiques conduisent à un mélange de produit alkylés en position 1 et en position 2 [7], alors que le passage par un organosilylbenzotriazole ne donne que l'hétérocycle substitué en position 1.

1.5. Conclusion

De l'étude de la réactivité des organosilylazoles vis à vis des halogénures d'alkyle, nous pouvons tirer les trois conclusions suivantes: (1) le cas du triméthylsilyl-1 imidazole se détache des autres composés. Ce comportement particulier provient de la facilité avec laquelle l'imidazole donne des sels quaternaires mixtes stables. Il ne nous a pas été possible, à partir de ce sel, d'obtenir avec de bons rendements l'alkylimidazole correspondant. (2) Pour les autres organosilylazoles étudiés, les

TABLEAU 3
REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 TRIAZOLE-1,2,4 ET DIFFERENTS HALOGENURES

Halogénures	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Bromure de benzyle	10 h à 120°C	92	benzyl-1 triazole-1,2,4 [11]
Bromure d'allyle	10 h à 120°C	92	allyl-1 triazole-1,2,4 [11]
Chloro-1 butène-2	11 h à 100°C	87	(1-triazolyl-1,2,4)-1 butène-2, [11]
n-bromobutane	20 h à 100°C	90	n-butyl-1 triazole-1,2,4 [11]
n-bromohexane	23 h à 100°C	88	hexyl-1 triazole-1,2,4 Eb. 140— 141°C/20 mmHg
Bromo-2 butane	45 h à 100°C	34	(1-triazolyl-1,2,4)-2 butane [11]
Bromobenzène	170 h à 120°C	0	pas de réaction

TABLEAU 4

REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 BENZOTRIAZOLE ET DIFFERENTS HALOGENURES

Halogénures	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Bromure de benzyle	10 h à 120°C	95	benzyl-1 benzotriazole [11]
Bromure d'allyle	10 h à 100°C	89	allyl-1 benzotriazole [11]
Chloro-1 butène-2	15 h à 100°C	91	(1-benzotriazolyl)-1 butène-2 [11]
n-bromoheptane	10 h à 110°C	89	hexyl-1 benzotriazole Eb. 202°C/15 mmHg
Bromo-2 butane	56 h à 100°C	38	(1-benzotriazolyl)-2 butane [11]
n-bromobutane	20 h à 100°C	87	n-butyl-1 benzotriazole [11]
Bromobenzène	170 h à 120°C	0	pas de réaction

rendements obtenus avec les halogénures d'alkyle sont supérieurs à ceux des méthodes de la chimie hétérocyclique. (3) De plus, dans le cas des dérivés du triazole-1,2,4 et du benzotriazole, la sélectivité de l'alkylation en position 1 offre des possibilités intéressantes.

2. Chlorures d'acide et cétones halogénées

Birkofer [8] a étudié le comportement des organosilylazoles vis à vis du chlorure d'acétyle. Il a montré que dans tous les cas on obtenait le dérivé *N*-acétylé avec de bons rendements.

Pour les organostannylazoles [9] l'action des chlorures d'acide et des cétones halogénées conduit aux produits de substitution directe avec des rendements pratiquement quantitatifs.

2.1. Cas du triméthylsilyl-1 imidazole (I)

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

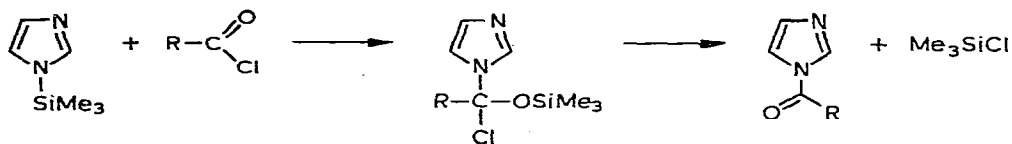
TABLEAU 5

REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 IMIDAZOLE ET DIFFERENTS CHLORURES D'ACIDE ET CETONES HALOGENEES

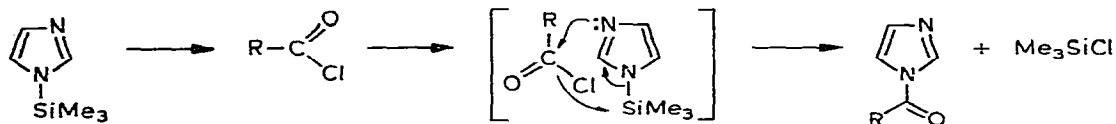
Réactifs	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Chlorure d'acétyle	réaction immédiate	96	acétyl-1 imidazole [8]
Chlorure de benzoyl	distillation directe	95	benzoyl-1 imidazole [12]
Chloracétone	3 h à température ambiante (Et ₂ O)	96	produit d'addition: (chloro-1'-triméthylsiloxy-2' isopropyl)-1 imidazole [13]
Chloro-1 pentanone-3	3 h à 80°C (sans solvant)	95	(1-imidazolyl)-1 pentanone-3 [12]
	48 h à 20°C (dans solvant)	70	produit d'addition: (chloro-1'-triméthylsiloxy-3' pentyl)-1 imidazole [13]
Chloro-5 pentanone-2	3 h à 80°C	50	(1-imidazolyl)-5 pentanone-2 Eb. 117-120°C/1 mmHg
	20 h à 20°C	40	produit d'addition: (chloro-1' triméthylsiloxy-4' pentyl)-1 imidazole [13]

Lors de l'étude de la réactivité du triméthylsilyl-1 imidazole avec le chlorure d'acétyle, Birkofer avait avancé l'hypothèse d'un intermédiaire réactionnel du type sel quaternaire mixte.

A côté de cette hypothèse, deux autres mécanismes sont concevables: soit une addition-élimination rapide:



soit une substitution nucleophile directe:

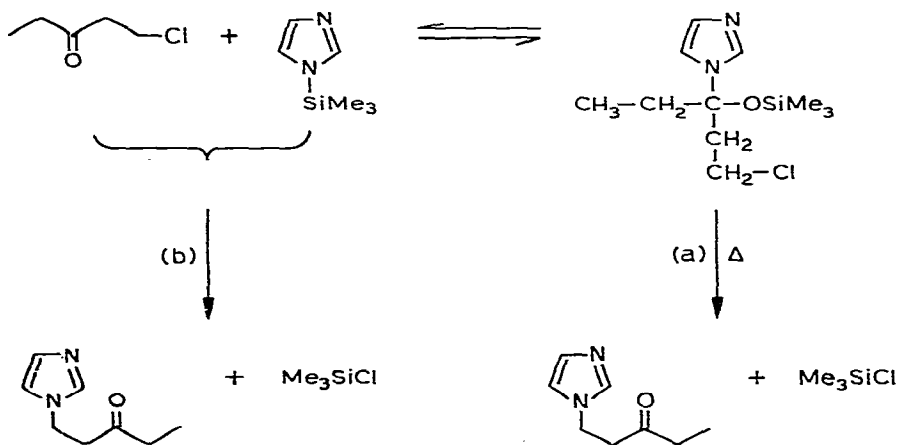


Mais étant donné la rapidité avec laquelle se déroule la réaction, il n'est pas possible de la suivre avec des méthodes physiques pour trancher entre ces hypothèses.

Dans le cas de la cétone α -halogénée qu'est la chloracétone, on obtient le produit d'addition avec un rendement quasi quantitatif. Si l'on opère à haute température ou si l'on chauffe le produit d'addition, on aboutit à un résidu qu'il n'est pas possible d'analyser.

Dans le cas de la chloro-1 pentanone-3, la température à laquelle on opère est importante: à la température ambiante, on aboutit, après mélange des réactifs, au produit d'addition, qui chauffé à 80°C se décompose en triméthylchlorosilane et en produit de substitution. La distillation sous vide de l'imidazole $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COEt}$ conduit, par décomposition à 140°C , à l'imidazole et à l'éthylvinylcétone [10].

En fait, on a le choix entre deux mécanismes pour expliquer la formation du produit de substitution. Une réaction d'élimination à partir du produit d'addition (a) ou bien une substitution directe à partir de produits de départ (b).



C'est la voie (b) qui, à notre sens, est la plus probable pour les raisons suivantes: (1) La réaction d'addition sur les cétones est réversible et une élévation de température favorise le retour vers les produits de départ. Or le produit de substitution se forme à température plus élevée que le produit d'addition, donc certainement à partir des produits de départ. (2) Si l'on chauffe directement le mélange des réactifs, donc avant que le produit d'addition ne soit formé, on obtient la réaction de substitution. La diminution de rendement en produit de substitution que l'on observe avec la chloro-5 pentanone-2 s'explique sans doute par l'éloignement du carbonyle par rapport au centre réactionnel.

En conclusion, nous pouvons dire que dans le cas des cétones α -halogénées, le produit d'addition est stabilisé par la présence de l'halogène attracteur sur le carbone en α et par suite quand on chauffe pour obtenir le produit de substitution, on décompose. Dans le cas des cétones β - et γ -halogénées, à température ambiante le mélange évolue vers le produit cinétique qui est bien le produit d'addition.

Par contre, si on chauffe, la réaction évolue vers la formation du produit thermodynamique et on a la réaction de substitution.

2.2. Cas du triméthylsilyl-1 pyrazole (II)

Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Dans ce cas, l'action de la chloracétone donne un composé suffisamment stable pour être distillé, ce qui n'était pas le cas avec le silylimidazole (I). Rappelons d'autre part, que pour le *N*-tributylstannylpyrazole l'action de la chloracétone donnait directement le produit de substitution [10].

2.3. Cas du triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4 (III)

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau 7.

Il faut noter que le produit de substitution obtenu avec la chloro-1 pentanone-3 n'est pas stable thermiquement. Il se décompose vers 140–150°C pour donner l'éthylvinylcétone et du triazole-1,2,4. Cette décomposition se produit vraisemblablement par un mécanisme intermoléculaire.

2.4. Cas du triméthylsilyl-1 benzotriazole (IV)

Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

TABLEAU 6

REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 PYRAZOLE ET LES CHLORURES D'ACIDE ET CETONES HALOGENEES

Réactifs	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Chlorure d'acétyle	distillation directe	95	acétyl-1 pyrazole [12]
Chlorure de benzoyle	distillation directe	92	benzoyl-1 pyrazole [12]
Chloracétone	1 h à 80°C	100	produit d'addition: (chloro-1' triméthylsiloxy-2' isopropyl)-1 pyrazole
Chloro-1 pentanone-3	20 h à 100°C	92	(1-pyrazolyl)-1 pentanone-3 [12]
Chloro-5 pentanone-2	18 h à 100°C	93	(1-pyrazolyl)-5 pentanone-2 Eb. 108–110°C/1 mmHg

TABLEAU 7

REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 TRIAZOLE-1,2,4 ET LES CHLORURES D'ACIDE ET CETONES HALOGENEES

Réactifs	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Chlorure d'acétyle	distillation directe	95	acétyl-1 triazole-1,2,4 [12]
Chlorure de benzoyle	réaction immédiate	92	benzoyl-1 triazole-1,2,4 [12]
Chloracétone	1 h à 100°C	100	produit d'addition: (chloro-1' triméthylsiloxy-2' isopropyl)-1 triazole-1,2,4
Chloro-1 pentanone-3	24 h à 100°C	90	(1-triazolyl-1,2,4)-1 pentanone-3 [12]
Chloro-5 pentanone-2	22 h à 100°C	91	(1-triazolyl-1,2,4)-5 pentanone-2, Eb. 142-145°C/5 mmHg

TABLEAU 8

REACTIONS ENTRE LE TRIMETHYLSILYL-1 BENZOTRIAZOLE ET LES CHLORURES D'ACIDE ET CETONES HALOGENEES

Réactifs	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
Chlorure d'acétyle	réaction immédiate	95	acétyl-1 benzotriazole [12]
Chlorure de benzoyle	réaction immédiate	94	benzoyl-1 benzotriazole [12]
Chloracétone	1 h à 100°C	100	produit d'addition: (chloro-1' triméthylsiloxy-2' isopropyl)-1 benzotriazole
Chloro-1 pentanone-3	30 h à 100°C	89	(1-benzotriazolyl)-1 pentanone-3 [12]
Chloro-5 pentanone-2	24 h à 110°C	96	(1-benzotriazolyl)-5 pentanone-2 (déc.)

On constate que ces résultats sont analogues à ceux obtenus avec le silylpyrazole (II) et le silyl-1,2,4-triazole (III).

3. Conclusion

Nous venons de voir, au cours de cette étude, que le comportement du triméthylsilyl-1 imidazole (I) diffère quelque peu de celui des autres organosilylazoles étudiés. Ce comportement est sans doute explicable par la forte basicité de cet hétérocycle qui conduit à des réactions limites que l'on ne retrouve pas forcément avec les autres silylazoles. Il est par exemple le seul à donner un sel quaternaire mixte avec les halogénures d'alkyles.

L'alkylation sélective qui se produit par le triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4 et le triméthylsilyl-1 benzotriazole offre des possibilités intéressantes. La comparaison des résultats obtenus avec ceux donnés par les organostannylazoles [10] montrent une similitude dans le comportement particulier de l'imidazole qui se différencie ici encore des autres azoles. Les résultats concernant les organosilylazoles sont comparables à ceux obtenus pour les organostannylazoles. Les différences pouvant s'expliquer par la fragilité plus grande de la liaison Si-N qui rend les organosilylazoles facilement hydrolisables, ce qui impose de les conserver et de les faire réagir sous atmosphère inerte.

Partie expérimentale

Seuls sont décrits les produits nouveaux. Pour ce qui concerne les produits non décrits le lecteur pourra consulter les références 8, 9, 11 et 12.

Reactions entre les organosilylazes et différents chlorures d'acides et cétones halogénées.

1. Cas du triméthylsilyl-1 imidazole

1.1. Chloracétone. A une solution d'éther contenant 3.5 g (0.025 mol) de triméthylsilyl-1 imidazole, on ajoute lentement 2.3 g (0.05 mol) de chloracétone. Après 3 h à température ambiante on vérifie par CPV qu'il n'y a plus de chloracétone. On obtient ainsi 5.7 g de produit d'addition. Le rendement est de 100%. IR: pas de N—H. RMN (CD_3COCD_3) (a) 7.9 ppm s 1 H, (b) 7.3 ppm, s élargi 1 H, (c) 7.0 ppm, s élargi 2 H, (d) 3.9 ppm, s 2 H, (e) 2.0 ppm, s 3 H, (f) 0.1 ppm, s 9 H.

1.2. Chloro-1 pentanone-3. Mélange de 10 g (0.072 mol) de triméthylsilyl-1 imidazole et de 0.55 g (0.072 mol) de chloro-1 pentanone-3 est laissé sous atmosphère d'azote, à température ambiante, pendant 48 h. Il s'est formé le produit d'addition avec un rendement de 70% environ. RMN: (a) 7.9 ppm, s 1 H, (b) 7.2 ppm s élargi 1 H, (c) 7.0 ppm s élargi 1 H, (d) 3.5 ppm t 2 H, (e) 2.0 ppm t 2 H, (f) 1.9 ppm q 2 H, (g) 1.0 ppm t 3 H, (h) 0.1 ppm s 9 H.

Si on chauffe le mélange pendant 3 h à 80°C, on obtient le (1-imidazolyl)-1 pentanone-3 avec un rendement de 94%. RMN: (CD_3COCD_3), (a) 7.8 ppm s 1 H, (b) 7.2 ppm s 1 H, (c) 6.9 ppm s 1 H, (d) 4.5 ppm t 2 H, (e) 3.0 ppm t 2 H, (f) 2.5 ppm q 2 H, (g) 0.9 ppm t 3 H. Si on essaye de distiller ce composé sous 15 mmHg il se décompose en donnant de l'éthylvinylcétone et de l'imidazole. Néanmoins, on peut le distiller sous une pression plus basse (Eb. 91—92°C/0.08 mmHg).

1.3. Chloro-5 pentanone 2. Mélange de 10.5 g (0.05 mol) de triméthylsilyl-1 imidazole et de 9 g (0.075 mol) de chloro-5 pentanone-2 laissé 20 h à 20°C L'analyse montre qu'il s'est formé 40% de produit d'addition. CPV pas de Me_3SiCl , IR: C=O a diminué, RMN: (CD_3COCD_3), (a) 7.6 ppm s 1 H, (b) 7.0 ppm s 1 H, (c) 6.3 ppm s 1 H, (d) 3.5 ppm t 2 H, (e) 1.0—2.1 ppm m 4 H, (f) 1.8 ppm s 3 H, (g) 0.1 ppm s 9 H.

Si on chauffe le mélange pendant 3 h à 80°C et que l'on distille, on obtient 5.7 (rdt. 50%) de (1-imidazolyl)-5 pentanone-2 (Eb. 117—120°C/1 mmHg). RMN (CD_3COCD_3) (a) 7.6 ppm s 1 H, (b) 7.1 ppm s 1 H, (c) 6.9 ppm s 1 H, (d) 4.0 ppm t 2 H, (e) 2.4 ppm t 2 H, (f) 2.1 ppm s 3 H, (g) 1.8 ppm m 2 H.

2. Cas du triméthylsilyl-1 pyrazole

Chloracétone. Mélange de 7 g (0.05 mol) de triméthylsilyl-1 pyrazole et de 4.6 g (0.05 mol) de chloracétone chauffé 1 h à 80°C. La distillation donne une seule fraction (Eb. 115°C/15 mmHg). L'analyse montre que l'on a obtenu le produit d'addition avec un rendement de 100%. RMN: (CCl_4) (a) 7.6 ppm d 1 H, (b) 7.45 ppm s élargi 1 H, (c) 6.2 ppm q 1 H, (d) 3.9 ppm s 2 H, (e) 1.95 ppm s 3 H, (f) 0.1 ppm s 9 H.

3. Cas du triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4

Chloracétone. Triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4 7 g (0.05 mol), chloracétone 4.6 g (0.05 mol) 1 h à 100°C. On obtient le produit d'addition avec un rendement quantitatif. RMN (DMSO): (a) 8.5 ppm s 1 H, (b) 7.95 ppm s 1 H, (c) 3.9 ppm s 2 H, (d) 2.0 ppm s 2 H, (e) 0.1 ppm s 9 H.

4. Cas du triméthylsilyl-1 benzotriazole

Chloracétone. Triméthylsilyl-1 benzotriazole 9.6 g (0.05 mol); chloracétone 4.6 g (0.05 mol) 1 h à 100°C. En fin de réaction, on obtient, avec un rendement quantitatif, un solide pâteux qu'il n'est pas possible de recristalliser ou de redistiller mais la RMN confirme qu'il s'agit du produit d'addition. RMN (DMSO): (a) 7.10–8.0 ppm, (b) 4.5 ppm s 2 H, (c) 2.45 ppm s 3 H, (d) 1.25 ppm s 9 H.

Bibliographie

- 1 L. Birkofer et A. Ritter, *Angew. Chem. Internat. Edt.*, 4 (1965) 417.
- 2 J.C. Pommier et D. Lucas, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 139.
- 3 M.R. Grimmett, *Advan. Heterocyclic Chem.*, 12 (1971) 103.
- 4 K. Schofield, M.R. Grimmett et B.R.T. Keene, *The Azoles*, Cambridge University Press., Cambridge, 1976.
- 5 R.D. Duffin, S. Kendall et J.W. Waddington, *Chem. Ind. London* (1954) 1458.
- 6 M.R.A. Atkinson et J.P. Polya, *Chem. Ind. (London)*, (1954) 461.
- 7 J. Benson et M. Savell, *Chem. Rev.*, 46 (1950) 1.
- 8 L. Birkofer, P. Ritcher et A. Ritter, *Ber.*, 93 (1960) 2804.
- 9 R. Gassend, J.C. Maire et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 49.
- 10 R. Gassend, *Thèse Doctorat ès-Sciences*, Marseille, 1976.
- 11 R. Gassend, J.C. Maire et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 169.
- 12 R. Gassend, J.C. Maire, Et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 185.
- 13 J.P. Gasparini, *Thèse Doctorat ès-Sciences*, Marseille, 1978.