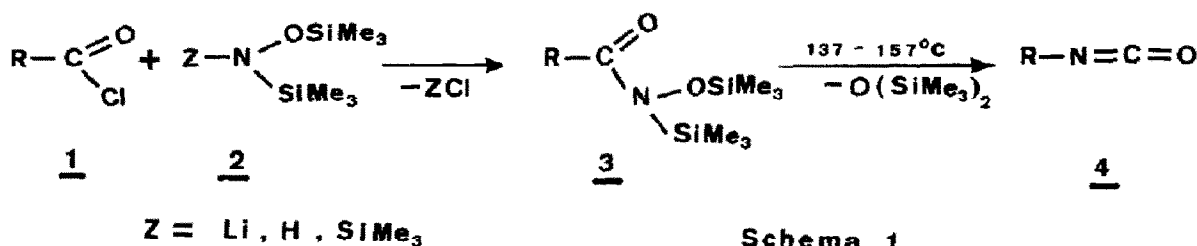


SYNTHÈSE ET THERMOLYSE DE DÉRIVÉS DISILYLÉS DES ACIDES HYDROXAMIQUES :  
 SUR UNE NOUVELLE VOIE D'ACCÈS AUX ESTERS ISOCYANIQUES ET AUX AMINES

J. RIGAUDY, E. LYTWYN, P. WALLACH et NGUYEN KIM CUONG  
 Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I.  
 (E.R.A. N°170 - 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05)

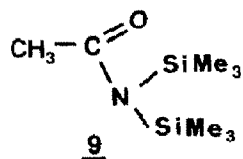
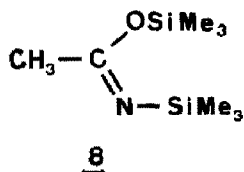
**Summary** : Thermolysis of disilylated hydroxamic acids **7**, readily prepared from hydroxamic acids **5** and hexamethyl disilazane, leads to the corresponding isocyanates **4** : an application to the synthesis of amines is reported.

D. Walton et coll.<sup>(1)</sup> ont récemment montré que la réaction des chlorures d'acides **1** sur divers dérivés silylés de l'hydroxylamine **2** conduisait à des acides hydroxamiques disilylés **3** qui par chauffage dans le mésitylène vers 137-157°C se fragmentaient en fournissant en rendements élevés les esters isocyaniques correspondants **4** (schéma 1). Aucune donnée spectroscopique n'était mentionnée à l'appui de la structure **3** logiquement attribuée à ces composés d'après leur mode de formation.



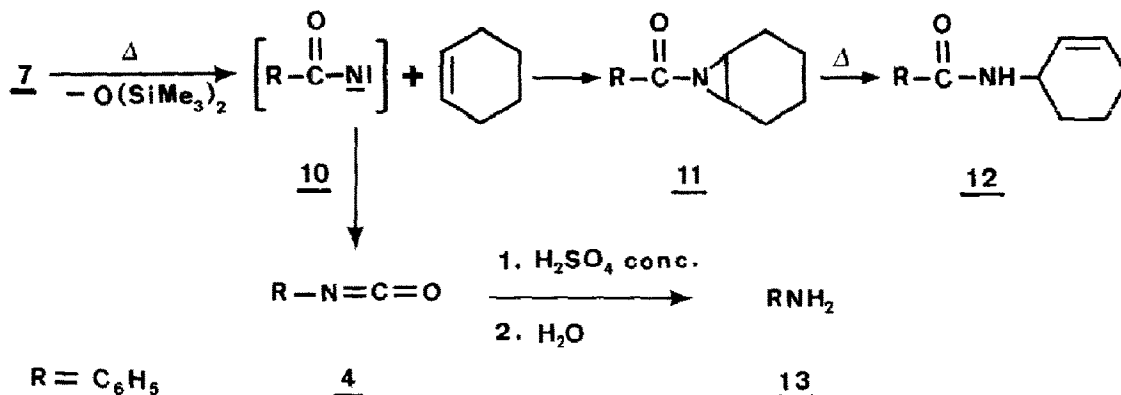
Nous avons pour notre part observé un comportement identique chez les dérivés disilylés directement issus du traitement des acides hydroxamiques **5** par l'hexaméthylidisilazane (HMDS) et auxquels on est conduit à attribuer la structure tautomère **7** (schéma 2) sur la base d'une étude par R.M.N.<sup>(2)</sup>

La synthèse des dérivés disilylés **7** a été réalisée facilement selon la méthode suivante : si l'on fait agir sur une mole d'acide hydroxamique **5** (a à e) trois moles de HMDS (Aldrich H 1000-2) en solution dans l'acétonitrile anhydre pendant 15 h à température ambiante, on obtient, après évaporation du solvant sous vide et à température ambiante, les composés **7**, sous forme de liquides, qui sont purifiés par distillation sous pression réduite [**7a**, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,484 (Rdt = 69 %) ; **7b**, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>14</sup> = 1,488 (90 %) ; **7c**, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,496 (95 %) ; **7d**, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,466 (70 %) ; **7e**, C<sub>14</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,



Les dérivés disilylés 7 se révèlent thermiquement instables et conduisent, dès 120°C, à l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) et aux esters isocyaniques 4 [4a (88 %) ; 4b (95 %) ; 4c (96 %) ; 4d (30 %) ; 4e (91 %)], lesquels sont identifiés par comparaison à des échantillons authentiques.

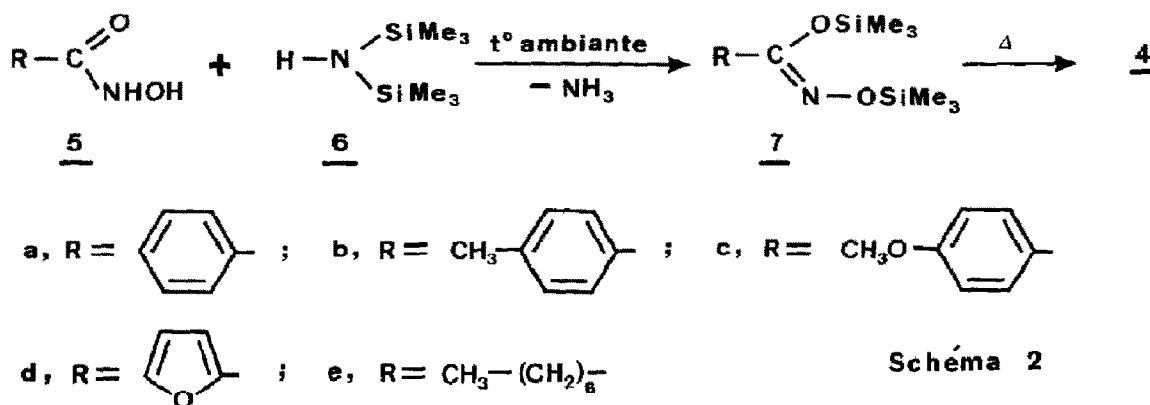
La fragmentation de 7 en 4 pouvait impliquer la formation transitoire d'un acylnitrène 10 et l'on a pu obtenir un indice à l'appui du passage par un tel intermédiaire. On sait que FURUKAWA et coll.<sup>(8)</sup>, effectuant le photo-réarrangement de Curtius en présence de cyclohexène, ont pu piéger un nitrène de ce type sous forme d'acyliminocyclohexane 11. Ici le chauffage au reflux de 7a dans le cyclohexène (Eb = 82°C) n'a pas donné le composé 11a mais a conduit en faible pourcentage (10 %, à côté de 4a) à l'amide 12a dont la formation doit résulter d'une isomérisation thermique de 11a très vraisemblable dans ces conditions<sup>(9)</sup>.



Par ailleurs, il est connu que l'hydrolyse des esters isocyaniques en amines 13, en milieu acide ou basique, s'accompagne toujours de la formation d'urées symétriques en proportions plus ou moins importantes<sup>(10)</sup>. Nous avons constaté qu'en dissolvant les isocyanates dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à basse température (-5°C) puis en traitant par la glace, on améliorerait nettement les rendements en amines, en évitant totalement la formation d'urées.

La suite des transformations décrites constitue par suite une méthode particulièrement avantageuse de passage des acides hydroxamiques 5 aux amines 13<sup>(11)</sup>. Ainsi, appliquée à titre d'exemple à l'acide 5c, elle aboutit à la p.anisidine 13c, avec un rendement global de 92 %.

$n_D^{20} = 1,430$  (69 %)]. Ces dérivés sont stables à l'abri de l'humidité, mais s'hydrolysent rapidement en présence de solvants protiques tels que le méthanol en régénérant intégralement les acides hydroxamiques de départ 5.



L'attribution de la structure 7, plutôt que 3, à ces composés est basée sur la comparaison avec les dérivés disilylés des amides, en particulier avec celui de l'acétamide (B.S.A.), pour lequel les deux structures 8 et 9 étaient *a priori* également possibles<sup>(3)</sup>. Dans ce cas, la structure 8 a été établie sans équivoque par l'examen des propriétés spectroscopiques [IR<sup>(4)</sup>, RMN <sup>1</sup>H<sup>(4)</sup>, J(<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N)<sup>(5)</sup>] et tout spécialement par la RMN <sup>29</sup>Si<sup>(6)</sup> qui distingue une liaison Si-O et une liaison Si-N du fait des déplacements chimiques fort différents du silicium (tableau 1). Un net écart de déplacements chimiques (Si-O:  $\delta = 17-20$  ppm ; Si-N:  $\delta = 5-10$  ppm) est de même très généralement constaté entre les formes O et N silylées des amides<sup>(6)</sup>. Avec les dérivés précédents, outre les données spectrales usuelles<sup>(7)</sup>, la RMN <sup>29</sup>Si confirme l'existence en solution, au moins à température ambiante, de la seule forme 7 du fait de la présence exclusive dans le spectre de signaux <sup>29</sup>Si dans la zone des siliciums liés à l'oxygène (tableau 1). De plus, chez les dérivés 7d et 7e, on constate en outre un dédoublement des spectres RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si qui semble devoir être attribué à un équilibre entre les deux configurations *syn* et *anti* sous lesquelles peut se présenter la forme 7.

Composés	<u>8</u>	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>7c</u>	<u>7d</u>	<u>7e</u>
$\delta$ O-SiMe <sub>3</sub>	16,64	25,52 20,78	25,05 20,30	24,97 20,49	26,18 24,90 22,38 (M) (m)	23,54 22,76 18,78 (M) (m)
$\delta$ N-SiMe <sub>3</sub>	-5,42					

Tableau 1 : déplacements chimiques en RMN <sup>29</sup>Si (en ppm) des composés 7 et 8 (spectres enregistrés à 25-30°C, dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, avec TMS = 0). (M) = forme majoritaire ; (m) = forme minoritaire

## NOTES et REFERENCES

- 1) F.D. KING, S. PIKE and D.R.M. WALTON, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 351 (1978). C.A., 90 54593 X(1979).
- 2) Compte tenu de l'existence d'un équilibre entre tautomères O- et N-silylés chez divers amides, l'identité des dérivés disilylés préparés selon 1 avec les dérivés 7 n'est pas à exclure.
- 3) J. PUMP and E.G. ROCHOW, Chem. Ber., 97, 627 (1964).
- 4) J. KOWALSKI and Z. LASOCKI, J. Organometallic Chem., 128, 37 (1977).
- 5) C.H. YODER and D. BONELLI, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 1027 (1972).
- 6) H. JANCKE, G. ENGELHARDT, S. WAGNER, W. DIRNENS, G. HERZOG, E. THIEME and K. RUHLMANN, J. Organometallic Chem., 134, 21 (1977). Selon ces auteurs, dans 8 :  $\delta(\text{O-Si}) = 16,41$  ;  $\delta(\text{N-Si}) = 5,74$ .
- 7) Composé 7a : IR (film)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  : 1620 (C=N), 1130 (C-O-Si) . RMN(<sup>1</sup>H)  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) TMS = 0 : 0,15 (s, 9 H) ; 0,22 (s, 9 H) ; 7,2 (m, 3 H) ; 7,6 (m, 2 H) . RMN(<sup>13</sup>C)  $\delta$  ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) TMS = 0 : -0,37 ; 1,82 ; 126,6 ; 128,3 ; 129,9 ; 133,2 ; 154,2.  
Composé 7b : IR (film) : 1610 (C=N), 1120 (C-O-Si) . RMN(<sup>1</sup>H) (CDCl<sub>3</sub>) : 0,7 (d, 18 H) ; 2,6 (s, 3 H) ; 7,7 (m, 4 H).  
Composé 7c : IR (film) : 1610 (C=N), 1130 (C-O-Si) . RMN(<sup>1</sup>H) (CDCl<sub>3</sub>) : 0,5 (d, 18 H) ; 3,8 (s, 3 H) ; 7,5 (m, 4 H).  
Composé 7d : IR (film) : 1605 (C=N), 1115 (C-O-Si) . RMN(<sup>1</sup>H) (CDCl<sub>3</sub>) : (M) : 0,15 (s, 9 H) ; 0,20 (s, 9 H) ; 6,3 (H<sub>4</sub>) ; 6,5 (H<sub>3</sub>) ; 7,3 (H<sub>5</sub>) ; (m) : 0,10 (s, 9 H) ; 0,25 (s, 9 H) ; 6,4 (H<sub>4</sub>) ; 6,6 (H<sub>3</sub>) ; 7,4 (H<sub>5</sub>) . RMN(<sup>13</sup>C) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : (M) : -0,51 ; 1,43 ; 111,1 ; 111,2 ; 143,8 ; 147,6 ; 148,3 . (m) : -0,66 ; 0,27 ; 111,8 ; 118,2 ; 142,7 ; 143,0 ; 153,2.  
Composé 7e : IR (film) : 1630 (C=N), 1110 (C-O-Si) . RMN(<sup>1</sup>H) (CDCl<sub>3</sub>) : (M) : 0,19 (s, 9 H) ; 0,22 (s, 9 H) . (m) 0,12 (s, 9 H) ; 0,15 (s, 9 H) ; 0,9 (t, 3 H) ; 1,2 (m, 10 H) ; 2,0 (m, 2 H) . RMN(<sup>13</sup>C) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : (M) : -0,43 ; 2,08 ; 14,3 ; 23 ; 26,2 ; 29,2 ; 29,4 ; 31,2 ; 32,7 ; 157,2 . (m) : -0,43 ; 0,28 ; 14,3 ; 23 ; 25,4 ; 27,4 ; 29,4 ; 29,5 ; 31,2 ; 166,4.
- 8) N. FURUKAWA, M. FUKUMURA, T. NISHIO and S. OAE, J.C.S. Perkin I, 96 (1977).
- 9) P.E. FANTA and E.N. WALSH, J. Org. Chem., 30, 3574 (1965).
- 10) P.A.S. SMITH, Org. React., 1947, 3, p. 378.
- 11) L'intérêt préparatif de la méthode s'étend à la conversion des esters en amines, car les acides hydroxamiques 5 se préparent facilement par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les esters correspondants en présence de NaOCH<sub>3</sub>, avec des rendements qui s'échelonnent de 60 à 80 % selon : H. HENECKA in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Vol. VIII, SAUERSTOFFVERBINDUNGEN III, p. 687, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1952), et références citées.

(Received in France 9 June 1980)