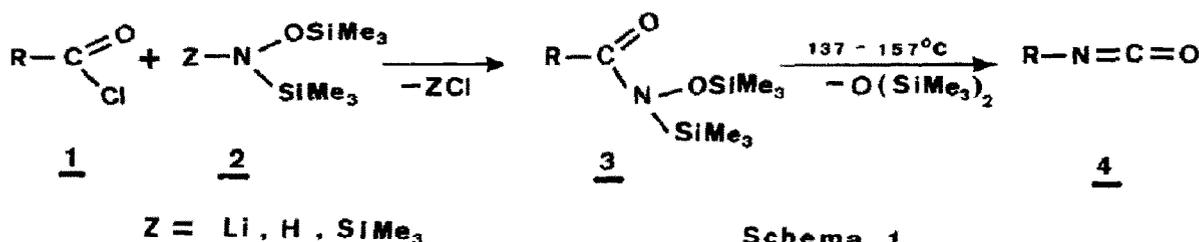


SYNTHÈSE ET THERMOLYSE DE DÉRIVÉS DISILYLÉS DES ACIDES HYDROXAMIQUES :
 SUR UNE NOUVELLE VOIE D'ACCÈS AUX ESTERS ISOCYANIQUES ET AUX AMINES

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.

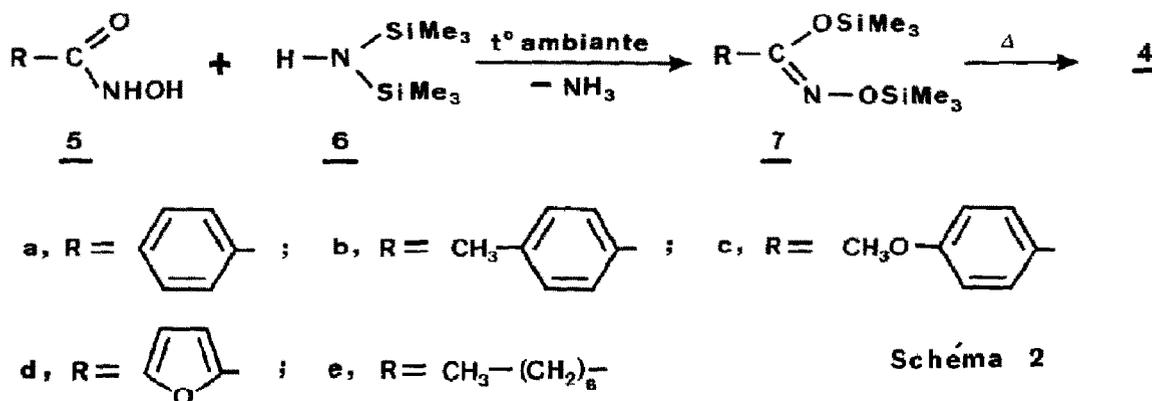
D. Walton et coll. (1) ont récemment montré que la réaction des chlorures d'acides **1** sur divers dérivés silylés de l'hydroxylamine **2** conduisait à des acides hydroxamiques disilylés **3** qui par chauffage dans le mésitylène vers 137-157°C se fragmentaient en fournissant en rendements élevés les 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. (2).

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, C₁₃H₂₃NO₂Si₂, n_D²⁰ = 1,484 (Rdt = 69 %) ; 7b, C₁₄H₂₅NO₂Si₂, n_D¹⁴ = 1,488 (90 %) ; 7c, C₁₄H₂₅NO₃Si₂, n_D¹⁶ = 1,496 (95 %) ; 7d, C₁₁H₂₁NO₃Si₂, n_D²⁰ = 1,466 (70 %) ; 7e, C₁₄H₃₃NO₂Si₂,

$n_D^{20} = 1,430$ (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⁽³⁾. Dans ce cas, la structure 8 a été établie sans équivoque par l'examen des propriétés spectroscopiques [IR⁽⁴⁾, RMN ¹H⁽⁴⁾, J(¹H-¹⁵N)⁽⁵⁾] et tout spécialement par la RMN ²⁹Si⁽⁶⁾ 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⁽⁶⁾. Avec les dérivés précédents, outre les données spectrales usuelles⁽⁷⁾, la RMN ²⁹Si 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 ²⁹Si 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 ¹H, ¹³C et ²⁹Si 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>
δ O-SiMe ₃	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)
δ N-SiMe ₃	-5,42					

Tableau 1 : déplacements chimiques en RMN ²⁹Si (en ppm) des composés 7 et 8 (spectres enregistrés à 25-30°C, dans C₆D₆, 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(¹H) δ ppm (CDCl₃) TMS = 0 : 0,15 (s, 9 H) ; 0,22 (s, 9 H) ; 7,2 (m, 3 H) ; 7,6 (m, 2 H) . RMN(¹³C) δ ppm (C₆D₆) 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(¹H) (CDCl₃) : 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(¹H) (CDCl₃) : 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(¹H) (CDCl₃) : (M) : 0,15 (s, 9 H) ; 0,20 (s, 9 H) ; 6,3 (H₄) ; 6,5 (H₃) ; 7,3 (H₅) ; (m) : 0,10 (s, 9 H) ; 0,25 (s, 9 H) ; 6,4 (H₄) ; 6,6 (H₃) ; 7,4 (H₅) . RMN(¹³C) (C₆D₆) : (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(¹H) (CDCl₃) : (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(¹³C) (C₆D₆) : (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 NaOCH₃, 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)