

UTILISATION EN SYNTHESE ORGANIQUE DE  $\text{MeSi}(\text{CN})_3$  PREPARE IN SITU

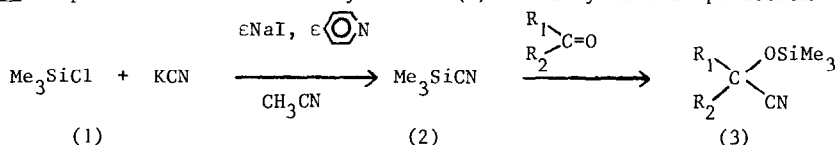
F. DUBOUDIN<sup>X</sup>, P. CAZEAU, O. BABOT et F. MOULINES

Laboratoire de chimie organique et laboratoire de chimie des composés organiques du silicium et de l'étain associé au CNRS (LA 35) Université de Bordeaux I - 351, cours de la Libération 33405 Talence cédex, France.

Summary We report the first synthesis of tricyanohydrines by using  $\text{MeSi}(\text{CN})_3$  prepared "in situ" as reagent, and their potential use as acyl anion or as intermediates in the preparation of  $\beta$ -aminoethyl alcohols.

L'utilisation de réactifs organosiliciés en synthèse organique a connu durant ces dernières années un essor considérable. L'un d'entre eux, le cyanotriméthylsilane (2) est utilisé comme agent de cyanuration en milieu non aqueux. Il permet, de plus, par addition aux groupements  $>\text{C}=\text{O}$  et  $>\text{C}=\text{N}$  l'obtention de synthons organosiliciés importants. Ainsi, les cyanhydrines siliciées (3) sont utilisées à la fois pour protéger le groupe carbonyle, comme anions acyles bloqués et comme réactifs de synthèse de nitriles  $\alpha, \beta$ -insaturés, de  $\beta$ -amino-alcools, de  $\Delta^2$ -buténolides et d' $\alpha$ -hydroxyamides<sup>1</sup>.

Cependant l'utilisation de produits siliciés est une opération onéreuse. Afin d'en diminuer le coût, il apparaît intéressant d'augmenter le rapport fonction/silicium. C'est ainsi que nous avons envisagé la préparation de tricyanhydrines siliciées par action sur les aldéhydes et cétones du méthyltricyanosilane (4). Or la préparation de  $\text{MeSi}(\text{CN})_3$  n'a jamais été décrite<sup>2</sup>. Nous avons proposé récemment<sup>3</sup> une méthode simple, générale et rapide d'obtention des cyanhydrines triméthylsiliciées par utilisation du cyanotriméthylsilane engendré in situ à partir du chlorotriméthylsilane (1) et du cyanure de potassium :



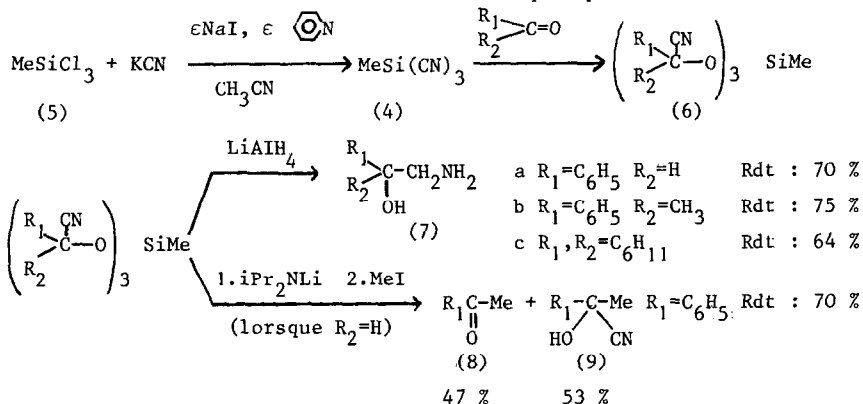
Nous avons utilisé cette méthode en remplaçant le chlorotriméthylsilane (1) par le méthyltrichlorosilane (5) produit beaucoup moins onéreux.

Nous avons montré qu'il était possible de préparer in situ le méthyltricyanosilane (4) par agitation à température ambiante durant 1 heure d'un mélange de cyanure de potassium anhydre (0,03 mole) , de méthyltrichlorosilane (5) (0,01 mole), d'acétonitrile (20 ml) , de quantités catalytiques de NaI (0,1 g) et de pyridine (0,1 g)<sup>4</sup>.

L'addition d'un aldéhyde ou d'une cétone (0,03 mole) à ce réactif conduit à la formation quantitative de la tricyanhydrine correspondante (6)<sup>5</sup>. Isolée, après filtration des sels présents dans le milieu réactionnel et évaporation de l'acétonitrile, mais non purifiée, elle peut être transformée soit en aminoalcool (7) par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium<sup>6</sup>, soit en cétone (8) et cyanhydrine (9) lorsqu'il s'agit d'une tricyanhydrine

d'aldéhyde, en la traitant successivement par le dérivé lithien de la diisopropylamine et par un halogénure d'alkyle<sup>7</sup>.

L'ensemble des résultats ainsi acquis peut être schématisé comme suit :



Nous poursuivons l'étude de la réactivité de  $\text{MeSi}(\text{CN})_3$  engendré *in situ* notamment vis à vis des acétals qu'il transforme en cyanhydrine

#### NOTES ET REFERENCES :

- R.M. Pike and M.F. Mangano, J. Organometal. Chem. Libr., 53 (1981) ; W.C. Groutas, D. Felker, Synthesis, 861 (1980) ; D.J. Ager, Chem. Soc. Rev., 11, 493 (1982).
- J.J. Mc Bride and H.C. Beachell, J. Am. Chem. Soc., 74, 5217, 1952 précisent l'insuccès de différentes tentatives, par contre, K. Moedritzer dans un brevet US patent 3, 466, 314 (1969) mentionne son utilisation sans indiquer sa provenance.
- F. Duboudin, Ph. Cazeau, F. Moulines, O. Laporte, Synthesis, 212 (1982).
- La fin de la réaction est indiquée par la disparition sur le spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du signal relatif aux protons méthyles de  $\text{MeSiCl}_3$  ( $\delta=1,22$  ppm).  
Le méthyltricyanosilane est insoluble dans l'acétonitrile, il précipite et se trouve mélangé aux sels minéraux présents. La réaction peut se faire sans pyridine.
- La transformation est totale, disparition en RMN protonique des signaux relatifs au dérivé carbonylé. Les caractéristiques spectrales de ces tricyanhydrines, qui existent sous plusieurs formes stéréoisomères non identifiées, sont (6a) 7,5 (15H, s) 6 (3H, m) 0,4 (3H, s) ; M-HCN : 412,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$  : 116,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  : 105 ; (6b) 7,2-7,7 (15H, m) 1,9-2 (9H, 2s) 0,15-2 (3H, 2s) ; (6c) 2,2-1,3 (30H, m) 0,5 (3H, s).  
Ces produits sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse.
- Mode opératoire décrit par D.A. Evans, L.K. Truesdale et G.L. Carroll, Chem. Commun. 55(1973) caractéristiques spectrales des aminoalcools (7a) 7 (5H, s), 4,3 (1H, t, J : 6Hz) 3,3 (3H, s) 2,4 (2H, d, J : 6Hz) ; (7b) 6,9-7,2 (5H, s) 2,9 (3H, s) 2,3-2,8 (2H, AB système, J : 11 Hz) 1,2 (3H, s) ; (7c) 3,6 (3H, s) 2,4 (2H, s) 1,4 (10H, m).
- Mode opératoire décrit par K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig, Synthesis, 777 (1973).  
Caractéristiques spectrales de (9) 7-7,5 (5H, m) 4,8 (1H, s) 1,7 (3H, s).

(Received in France 29 July 1983)