

SUR QUELQUES ASPECTS DE LA REACTIVITE DES HYDROGENOSILANES EN CHIMIE ORGANIQUE

RAYMOND CALAS

*Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Talence (Gironde), France*

INTRODUCTION

On connaît depuis longtemps les réactions de substitution de l'hydrogène données par les hydrogénosilanes avec les composés à hydrogène mobile, les halogènes, certains halogénures métalliques, dérivés halogénés ou halogénures d'acides, réactions qui ont lieu suivant les cas avec ou sans catalyseur. L'oxydation en silanols est également bien connue.

En Chimie organique, les hydrogénosilanes sont sans action sur la plupart des groupes fonctionnels, tout au moins à des températures peu élevées et à la pression normale ou sous pression moyenne.

En fait, à condition de faire intervenir un catalyseur efficace, on s'aperçoit que les hydrogénosilanes réagissent souvent facilement avec les composés organiques. Ce sont quelques exemples de ces réactions que nous allons étudier

Une question bien connue maintenant est l'addition des hydrogénosilanes aux doubles liaisons éthyléniques, découverte en 1947 par Sommer *et al.*¹ sur le trichlorosilane. Aussi nous bornerons-nous à décrire tout d'abord un exemple où ce type de réaction constitue un moyen d'accès simple à un composé très difficile à préparer par synthèse purement organique: le *p*-Menthène- Δ -1-(7). Nous montrerons, d'autre part, comment l'addition de triorganohydrogénosilanes conduit à une synthèse asymétrique dont le rendement optique paraît intéressant.

Nous envisagerons ensuite les réactions d'hydrogénosilanes (soit le trichlorosilane, soit des triorganohydrogénosilanes) avec divers dérivés fonctionnels: les aldéhydes et les cétones; les acétals cycliques et non cycliques; les nitriles et dinitriles; les amides primaires non substitués, mono et disubstitués; les imines et les iminoéthers; les lactones; les lactames.

ADDITION D'HYDROGENOSILANES AUX DOUBLES LIAISONS ETHYLENIQUES

1. Synthèse du *p*-Menthène- Δ -1-(7)

Le passage par un dérivé organosilicique permet une synthèse très facile et rapide du *p*-menthène- Δ -1-(7).

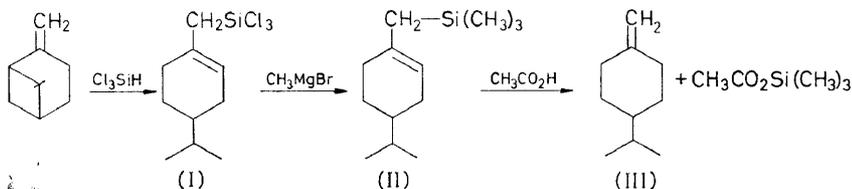
Ce composé a été signalé pour la première fois en 1937 par Isskenderow qui l'obtenait à partir de l'alcool tétrahydro-périllique. Webb et Bain qui l'ont préparé ultérieurement à partir du nopinène par l'intermédiaire du nopol ou diméthyl-7,7 éthanol-4 bicyclo-1,7,5 hexène- Δ -3 mettent en doute la pureté du produit obtenu par Isskenderow, dont les constantes physiques ont des valeurs anormales pour un tel carbure^{1a}.

Webb et Bain obtiennent ce menthène au moyen des réactions suivantes: la fixation du formol sur le nopinène conduit au nopol; le nopol est isomérisé, par chauffage, en divers produits parmi lesquels on trouve le *p*-menthadiène- Δ -1,8 carbinol-7 qui est ensuite hydrogéné sélectivement en *p*-menthène- Δ -1 carbinol-7; enfin ce dernier, chauffé durant 80 hr à 245–314°, donne du *p*-menthène- Δ -1-(7) brut (Rdt 44%) à environ 90% de pureté, d'où l'on extrait le carbure par distillation fractionnée.

Nous avons également obtenu ce composé à partir du nopinène. De premiers travaux nous avaient montré que dans l'addition du trichlorosilane au nopinène² en présence de peroxydes organiques ou de radiations ultraviolettes, il y a ouverture du cycle en C₄ et passage à une structure *p*-menthénique (I)^{3, 4}.

Il est à noter que le rendement de l'addition du trichlorosilane au nopinène est de 80%, le passage au dérivé triméthylé étant à peu près quantitatif. En ajoutant à ce dernier un excès d'acide acétique, on observe, lentement à froid et beaucoup plus rapidement à chaud, une diminution progressive du pouvoir rotatoire, le composé (II) donnant naissance sensiblement à la quantité théorique d'un hydrocarbure qui a été identifié comme étant le *p*-menthène- Δ -1-(7) (III)⁵.

L'ozonolyse de (III) nous a conduits en effet, avec un rendement d'environ 80%, à une cétone dont la transformation quantitative en semicarbazone (F 189°) et en dinitro-2,4 phénylhydrazone (F 119°) démontre qu'il s'agit de la *p*-isopropylcyclohexanone, ce qui vérifie la constitution de (III).



Le composé (III) paraît pur; notons en particulier que son spectre Raman ne fait apparaître qu'une seule raie correspondant à la double liaison (1648 cm⁻¹), la présence que l'on pouvait envisager, de carvomenthène, devant se manifester par l'apparition d'une raie de fréquence beaucoup plus élevée (1674 cm⁻¹).

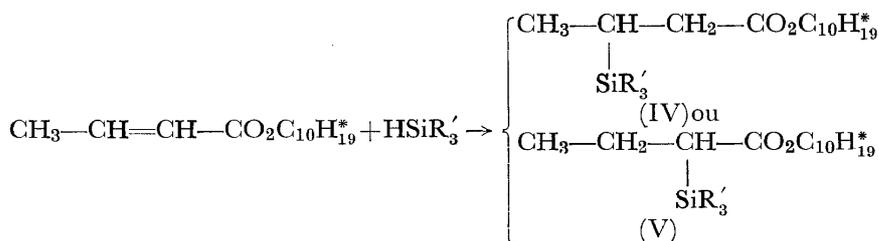
Cette préparation permet donc l'obtention facile du *p*-menthène- Δ -1-(7), très peu étudié jusqu'à ce jour.

2. Réalisation d'une synthèse asymétrique^{6, 7}

Dans leurs expériences sur les synthèses asymétriques Vavon et Jakubowicz⁸ hydrogènent des esters β -méthylcinnamiques d'alcools actifs; l'acide β -phénylbutyrique séparé après saponification est doué d'activité optique; le meilleur taux de synthèse asymétrique, obtenu à partir de l'ester menthylique, est de 21%.

Nos réactions utilisent également un ester actif non saturé auquel nous additionnons un trialkylhydrogénosilane; l'expérience a pu être réussie avec des esters crotoniques, notamment le transcrotonate de *l*-menthyle [α_{546}^{20}] = $-98^{\circ}93$. L'hydrogénosilane est le triéthyl ou le tripropylsilane.

La réaction peut donner naissance à deux isomères:

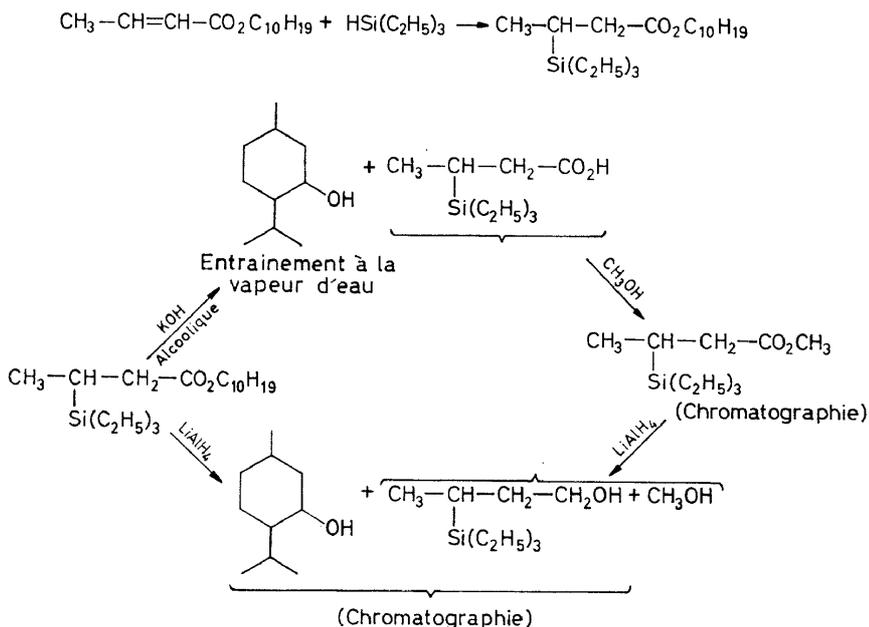


Un ester éthylénique peut donner une addition du type (IV) ou du type (V)^{9, 10}. La structure du produit obtenu ne change rien à nos conclusions sur l'existence d'une synthèse asymétrique; notons seulement que la structure (IV) est la plus vraisemblable car le dérivé que nous avons isolé ne subit pas de scission de la liaison Si—C, même par ébullition prolongée en présence de KOH alcoolique, ce qui ne devrait pas être le cas pour le dérivé (V). C'est donc la structure (IV) que nous adopterons par hypothèse.

Au point de vue pratique, l'ester menthylique silicié est réduit par l'hydrure de lithium-aluminium; il se forme le menthol et l'alcool silicié correspondant ou trialkylsilyl-3 butanol-1; ces deux alcools sont séparés par chromatographie préparative au moyen du Megachrom de Beckmann. Le pouvoir rotatoire de l'alcool triéthylsilicié est [α_{546}^{20}] = $2^{\circ}15$

Pour éviter toute cause d'erreur l'expérience est reprise en saponifiant l'ester silicié pendant 14 heures au reflux de l'éthanol en présence de KOH alcoolique $N/2$. Le menthol est ensuite entraîné à la vapeur d'eau (on vérifie qu'il n'est pratiquement pas racémisé). Quant à l'acide libéré de son sel il est estérifié par du méthanol, l'ester méthylique est purifié par chromatographie préparative et enfin réduit par l'hydrure de lithium-aluminium; l'alcool obtenu est rigoureusement identique à celui qui a déjà été signalé: il y a notamment identité absolue des spectres infrarouges; seul le pouvoir rotatoire est un peu plus faible.

Avec le tripropylsilane on obtient également l'homologue tripropylsilicié actif.



Une autre vérification nous a été donnée par passage de l'acide silicié au chlorure d'acide, puis aux amides.

L'amide non substitué est trop soluble pour être purifié, mais le phénylamide peut être cristallisé dans le mélange éther-éther de pétrole; les têtes de cristallisation, qui correspondent bien au phénylamide, fondent à 102° et la rotation est $[\alpha]_{546}^{20} \neq 3.15$ pour une concentration de 0.422 g. dans 10 ml. d'alcool absolu.

Nous pensons arriver à déterminer le taux de synthèse asymétrique qui, d'après les premiers résultats, nous paraît élevé et probablement supérieur à 40%.

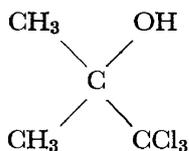
ACTION DES HYDROGENOSILANES SUR LES CETONES ET LES ALDEHYDES

1. Addition en présence de radiations ultra-violettes

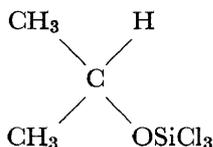
Il est curieux de constater que, jusqu'en 1957, l'addition d'hydrogénosilanes sur la double liaison d'un carbonyle n'avait jamais été mise en évidence, alors que l'addition aux doubles liaisons éthyléniques était connue depuis 1947.

En fait, le trichlorosilane et le triphénylsilane s'additionnent très facilement au carbonyle des cétones et des aldéhydes par voie photochimique^{11, 12}. Les rendements sont excellents avec les cétones, nettement plus faibles avec les aldéhydes. L'addition s'effectue mole à mole, mais il fallait déterminer la structure du produit obtenu.

On sait que le chloroforme se fixe sur l'acétone en présence de potasse¹³ en donnant le composé



Dans le cas du trichlorosilane le produit obtenu est



Cette structure est démontrée par passage au dérivé triphénylé, identique à celui qui est préparé par condensation du propanol-2 et du chlorotriphénylsilane.

Le même produit est obtenu par addition photochimique du triphénylsilane à l'acétone.

L'addition photochimique n'a pu être réalisée sur l'acétophénone et la benzophénone. Peu de temps après la publication de nos résultats, Gilman et Wittensberg¹⁴ signalaient qu'ils obtenaient l'addition du triphénylsilane à la benzophénone en opérant sous pression à température élevée.

Nous avons envisagé, d'autre part, l'influence des facteurs électroniques et stériques sur ces réactions d'addition^{15, 16}.

Une première série de ces réactions portait sur l'acétone substituée par divers groupements. Les résultats sont résumés dans le *Tableau 1* ci-dessous.

Tableau 1

| Cétone | Hydrogénosilane | Temps d'irradiation (hr) | Rdt(%) en alcoxyasilane |
|--|--|--------------------------|-------------------------|
| CH ₃ —CO—CH ₃ | HSiCl ₃ | 1 | 95 |
| Cl—CH ₂ —CO—CH ₃ | HSiCl ₃ | 40 | 0 |
| CH ₃ —CO—OCH ₂ —CO—CH ₃ | HSiCl ₃ | 40 | 0 |
| C ₂ H ₅ O—CO—CH ₂ —CO—CH ₃ * | HSi(C ₆ H ₅) ₃ | 48 | 50 |
| C ₆ H ₅ —CH ₂ —CO—CH ₃ | HSiCl ₃ | 40 | 83 |

* Nous avons dû utiliser le triphénylsilane, qui s'additionne plus difficilement aux cétones que le trichlorosilane, car celui-ci réagit sur l'hydrogène mobile.

On constate que les vitesses de réaction varient en sens inverse de la valeur absolue de l'effet inductif (—I) du substituant, apprécié au moyen des constantes de dissociation (*Tableau 2*) des acides acétiques substitués correspondants.

Ceci n'est pas surprenant, le substituant diminuant la polarisation du carbonyle, en accord avec les résultats que nous avons obtenus dans l'étude comparée de l'addition en bout de chaîne du trichlorosilane à la double liaison de l'acétate d'allyle et des chloracétates d'allyle^{17, 18}.

RAYMOND CALAS

Tableau 2

| Acide | $K_a \times 10^5$ |
|---|-------------------|
| CH ₃ —COOH | 1.75 |
| Cl—CH ₂ —COOH | 155 |
| CH ₃ —CO—OCH ₂ COOH | 122 |
| C ₂ H ₅ O—CO—CH ₂ COOH | 45 |
| C ₆ H ₅ —CH ₂ —COOH | 4.88 |

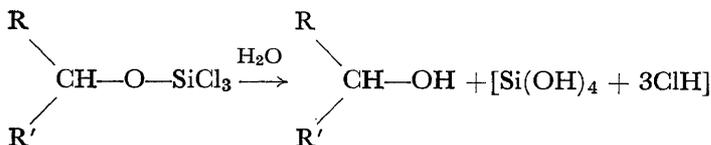
Quant aux cétones encombrées, l'effet stérique paraît peu important sur la vitesse de l'addition du trichlorosilane, comme l'indique le *Tableau 3* ci-dessous :

Tableau 3

| Cétone | Temps d'irradiation (hr) | Rdt (%) en alcoxy silane |
|---|--------------------------|--------------------------|
| C ₆ H ₁₁ —CO—CH ₃ | 1 | 95 |
| (CH ₃) ₃ C—CO—CH ₃ | 1 | 95 |
| (CH ₃) ₃ C—CO—C(CH ₃) ₃ | 1 | 93 |

Bien entendu, on ne peut pas séparer totalement les facteurs stériques et électroniques; l'effet inductif et éventuellement l'effet d'hyperconjugaison des groupes hydrocarbonés doivent faciliter la polarisation du carbonyle. Il apparaît cependant d'une manière nette que l'effet stérique est certainement peu important dans ce type de réactions; cela n'est pas surprenant, le groupe silicié volumineux s'unissant à l'oxygène bien dégagé, alors que c'est l'hydrogène qui se porte sur l'atome de carbone fortement encombré.

Notons que le passage par le dérivé trichlorosilicié constitue un nouveau procédé de réduction des cétones. En effet, l'hydrolyse de ce composé conduit immédiatement à l'alcool correspondant



Il paraissait intéressant d'examiner la stéréochimie de ce nouveau mode de réduction. Cette étude a été entreprise sur les trois méthylcyclohexanones: *ortho*, *méa* et *para*¹⁹, ainsi que sur quatre alkyl-2 cyclopentanones²⁰.

Dans le premier cas, les proportions d'alcool *cis* et *trans* ont été déterminées par spectroscopie infrarouge, dans le second cas par chromatographie en phase vapeur, en se référant à des échantillons de produits purs.

Les *Tableaux 4 and 5* ci-dessous résumant les résultats ainsi que ceux obtenus avec divers agents d'hydrogénation.

On constate qu'en aucun cas la réduction par le trichlorosilane n'est stéréospécifique. Ceci ne nous paraît pas surprenant, ce procédé étant, comme vu plus haut, très peu sensible à l'effet stérique.

Tableau 4

| <i>Cétone</i> | <i>Agent de réduction</i> | % d'isomère <i>trans</i> <i>obtenu</i> |
|------------------------|----------------------------------|--|
| Méthyl-2 cyclohexanone | HSiCl ₃ | 60 |
| | Platine d'Adams + H ₂ | 0 |
| | AlLiH ₄ | 70 |
| Méthyl-3 cyclohexanone | HSiCl ₃ | 30 |
| | Platine d'Adams + H ₂ | 46 |
| | Sodium + éthanol absolu | 16 |
| Méthyl-4 cyclohexanone | HSiCl ₃ | 75 |
| | Platine d'Adams + H ₂ | 25 |
| | Sodium + éther aqueux | 95 |

Tableau 5

| <i>Cétone</i> | <i>Agent de réduction</i> | % d'isomères | |
|----------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| | | <i>cis</i> | <i>trans</i> |
| Méthyl-2 cyclopentanone | Na + éther aqueux | 6 | 94 |
| | AlLiH ₄ | 27 | 73 |
| | HSiCl ₃ | 43 | 57 |
| Propyl-2 cyclopentanone | Na + éthanol | 6 | 94 |
| | AlLiH ₄ | 27 | 73 |
| | HSiCl ₃ | 40 | 60 |
| Isopropyl-2 cyclopentanone | Na + éthanol | 6 | 94 |
| | AlLiH ₄ | 48 | 52 |
| | HSiCl ₃ | 41 | 59 |
| Butyl-2 cyclopentanone | AlLiH ₄ | 18 | 82 |
| | HSiCl ₃ | 38 | 62 |

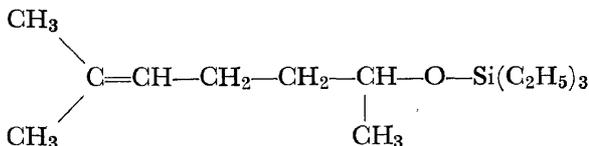
2. Addition de trialkylhydrogénosilanes en présence de chlorure de zinc

Nous avons vu que l'addition du trichlorosilane et du triphénylsilane était facile par voie photochimique dans le cas des cétones aliphatiques ou alicycliques, mais qu'elle ne se faisait pas avec les cétones aromatiques.

Si on envisage maintenant le cas des trialkylhydrogénosilanes on constate qu'ils réagissent très difficilement par voie photochimique^{21,22}.

En revanche, si l'on catalyse la réaction par certains chlorures métalliques, le meilleur résultat ayant été obtenu avec le chlorure de zinc, on obtient en conduisant l'opération à température peu élevée, de l'ordre de cent degrés, un bon rendement en produit d'addition²³. De plus, cette réaction marche très bien avec les cétones aromatiques. Pour les aldéhydes l'addition est plus délicate et n'a pu être réalisée avec de bons rendements qu'en série aromatique²⁴.

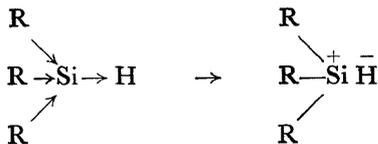
Si l'on part d'une cétone éthylénique telle que la méthyl-2 heptène-2 one-6 l'addition s'effectue uniquement sur le carbonyle et l'on obtient l'alcoxysilane avec un rendement²³ de 70%



Quant au mécanisme de l'addition, il ne fait pas de doute que l'on ait une scission homolytique de l'hydrogénosilane dans le cas de l'addition photochimique du trichlorosilane ou du triphénylsilane, le chlore ou le phényle unis au silicium affaiblissant la liaison Si-H.



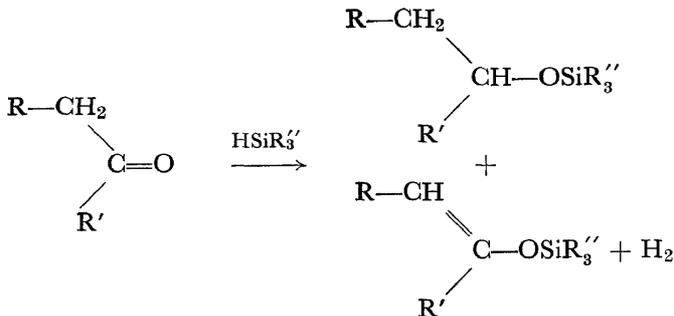
Dans le cas des trialkylhydrogénosilanes R_3SiH les groupes alkyles tendent à polariser négativement l'hydrogène et la réaction, catalysée par les dérivés métalliques, est certainement polaire.



3. Autre type de réaction

Nous avons montré récemment qu'une réaction tout à fait différente avait lieu entre les trialkylhydrogénosilanes et les cétones ou aldéhydes si l'on catalysait la réaction par certains catalyseurs comme celui que l'on obtient en traitant du chlorure de nickel par un trialkylhydrogénosilane ou du nickel de Raney²⁵.

Il y a dégagement d'hydrogène et obtention, à côté du produit d'addition, du dérivé alcoxysilicié de l'énol, par exemple:



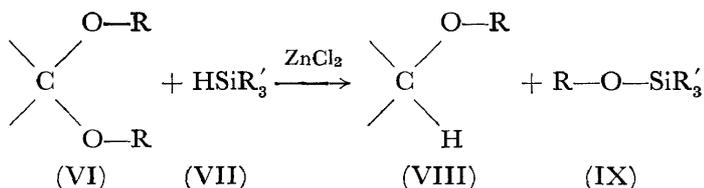
En utilisant un catalyseur empoisonné par un dérivé sulfuré la formation de l'énoxysilane est prépondérante et fréquemment cette réaction est quasi univoque²⁶.

ACTION DES HYDROGENOSILANES SUR LES ACETALS

Les acétals réagissent sur les trialkylhydrogénosilanes en présence de divers catalyseurs, le plus actif étant le chlorure de zinc^{27, 28}.

1. Acétals non cycliques

Avec les acétals non cycliques d'aldéhydes ou de cétones, aliphatiques, aromatiques ou cyclohexaniques, l'action d'un trialkylhydrogénosilane conduit à la formation d'un éther oxyde (VIII) et d'un alcoxysilane (IX) suivant le schéma :



Les rendements obtenus sont intéressants et, en choisissant convenablement l'hydrogénosilane, l'éther oxyde formé peut être même isolé dans un état de pureté parfois difficilement accessible par d'autres méthodes.

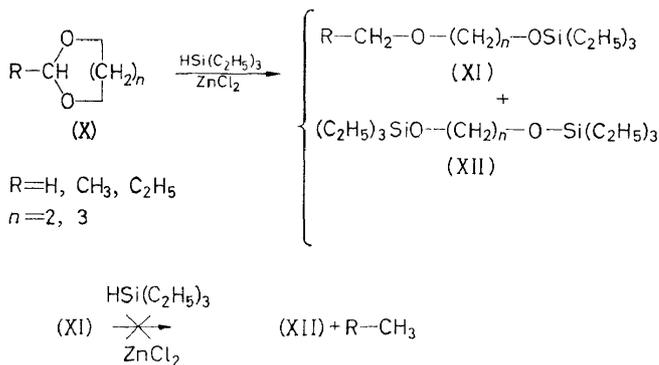
Dans la pratique, nous avons utilisé essentiellement trois hydrogénosilanes : le triméthyl, le triéthyl et le tripropylsilane ; le triphénylsilane ne semble pas convenir. L'hydrogénosilane est surtout choisi en fonction des températures d'ébullition des produits présents en fin de réaction de façon à faciliter les fractionnements.

Nous notons que les acétals s'altèrent par chauffage prolongé en présence de chlorure de zinc ; il peut y avoir formation d'un oxyde d'ényle par désalcoxylation, et même de résines. Dans la série d'essais effectués, l'intervention d'une désalcoxylation ne s'est manifestée que dans le cas de l'acétal diméthyle de l'orthométhylcyclohexanone.

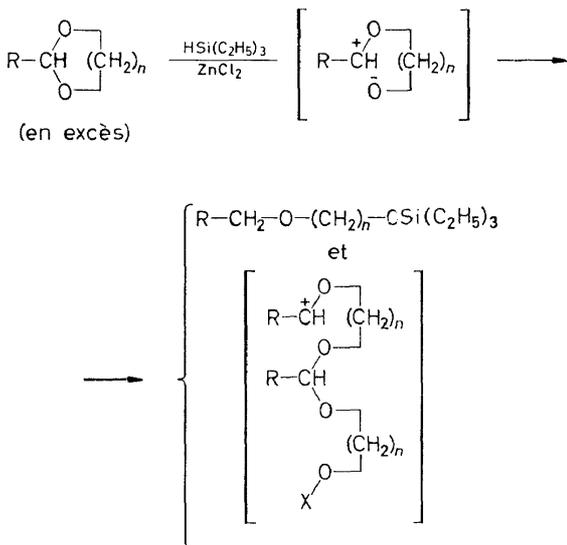
2. Acétals cycliques

L'action du triéthylsilane sur les acétals cycliques (X) peut entraîner la formation de deux dérivés organosiliciés, (XI) et (XII). Suivant la nature de l'acétal, la formation de l'un ou l'autre de ces composés est prépondérante ou même sensiblement unique.

La formation de (XI) est normale d'après ce que nous venons de voir pour les acétals non cycliques. Par contre, il a été montré que le dérivé (XII) ne semble dû ni à une double scission de l'acétal initial, ni à une simple scission de (XI) par l'hydrogénosilane. De telles réactions entraîneraient la formation d'hydrocarbure R—CH₃ que nous n'avons jamais isolé. De plus nous n'avons pu transformer (XI) en (XII).



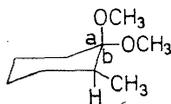
D'autre part, nous avons observé, paradoxalement à première vue, avec cet acétal, qu'un excès de triéthylsilane favorise la formation de dérivé monosilicié (XI) tandis qu'un défaut de triéthylsilane augmente la proportion de dérivé disilicié (XII). Parallèlement, lorsqu'on isole le dérivé (XII), on observe la formation de résines. Les résultats précédents peuvent être l'indice, pour la formation de (XII), de l'intervention d'un mécanisme réactionnel impliquant des structures intermédiaires de type polyacétal, le groupe OX symbolisant soit la formation d'une liaison O—Si, soit celle d'un complexe où interviendrait ZnCl₂.



3. Etude d'un cas de stéréochimie

Le traitement de l'acétal diméthylque de l'orthométhylcyclohexanone conduit à un mélange d'éthers oxydes *cis* et *trans*, ainsi qu'à l'étheroxyde

énylique. La proportion des stéréoisomères a été déterminée par spectrométrie infrarouge. Dans l'acétal le groupe CH_3 uni au cycle doit être en position équatoriale; il encombre également les deux groupes $\text{O}-\text{CH}_3$. L'attaque frontale, donc en b, doit être plus facile et conduire à une proportion plus importante de *cis*. Le dosage, effectué par spectrographie infrarouge, indique en effet un rapport d'environ 65/35 des formes *cis* et *trans*.



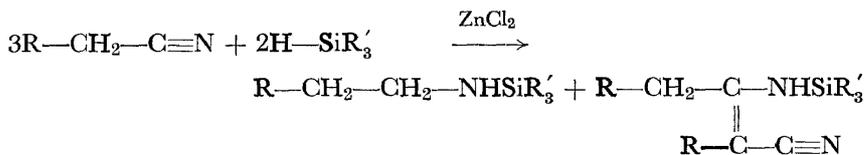
ACTION DES TRIALKYLHYDROGENOSILANES SUR LES NITRILES

1. Mononitriles

Les résultats obtenus au cours de l'action des trialkylhydrogénosilanes sur les carbonyles aldéhydiques ou cétoniques en présence de chlorure de zinc nous ont incités à effectuer la même réaction sur les nitriles.

Par simple chauffage au reflux, les nitriles aliphatiques possédant de l'hydrogène en α du $\text{C}\equiv\text{N}$ conduisent simultanément à l'aminosilane et à la cyanoèneamine conjuguée N-trialkylsiliciée^{29, 30}.

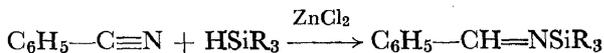
L'équation de la réaction pourrait être la suivante:



Toutefois, par exemple avec $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, la quantité d'ène-amine siliciée obtenue en 36 heures (Rendement: 18%) n'est pas suffisante pour expliquer la formation de l'aminosilane (Rendement: 35%).

Le mécanisme de la réaction n'a pu être entièrement élucidé; il paraît cependant vraisemblable que la formation de l'ène-amine siliciée ne résulte pas d'une action du trialkylsilane sur l'ène-amine qui apparaîtrait par condensation du nitrile sur lui-même; cette condensation n'a pas lieu en effet en présence de chlorure de zinc, même après un chauffage prolongé.

A partir du cyanocyclohexane on obtient par chauffage au reflux prolongé le dérivé N-silicié de l'imine avec un rendement de 22%. Le rendement passe à 70% en opérant en autoclave.



Quant au nitrile pivalique, qui ne possède pas d'hydrogène en α , il donne également à l'autoclave l'imine N-siliciée (35%).

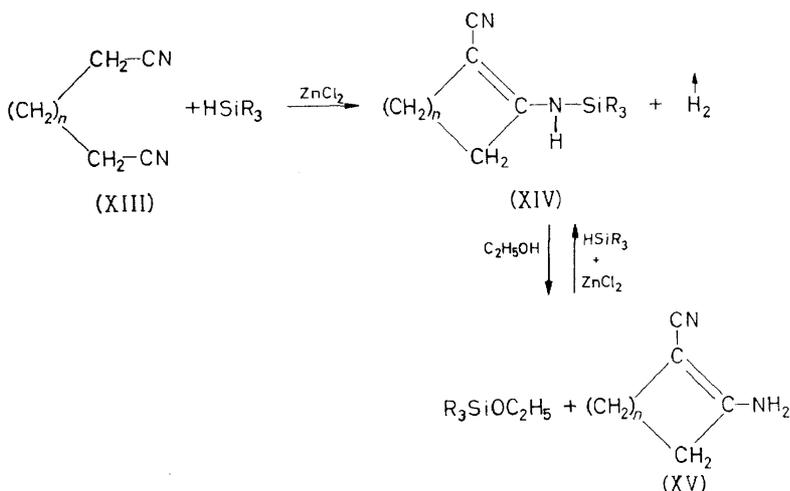
Les nitriles aromatiques (benzonitrile et cyano-1 et 2 naphthalènes)

donnent également l'imine N-siliciée mais seulement à l'autoclave, avec des rendements assez faibles dans les conditions de l'expérience.

On peut penser que la difficulté de l'addition aux nitriles aromatiques est due à la conjugaison du $C\equiv N$ et du noyau; quant au nitrile pivalique, le facteur stérique ne peut pas être négligé.

2. Dinitriles

Soient les dinitriles de formule générale (XIII). Avec $n = 2$ ou 3 on observe, en présence de chlorure de zinc un dégagement d'hydrogène avec formation de la cyano-ène-amine conjuguée cyclique N-trialkylsiliciée (XIV). La structure du produit est déterminée par éthanolyse et également par synthèse à partir de la cyano-ène-amine conjuguée (XV)^{31,36}



$$n = 2 \text{ ou } 3; R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$$

Les rendements dépendent de n et de la nature de l'hydrogénosilane. Les meilleurs sont obtenus pour $n = 2$, où l'on arrive à 60% avec le tripropylsilane.

Pour $n = 1$, le dinitrile se résinifie au cours du chauffage et pour $n = 4$ le dérivé cyclique apparaît en faible proportion et n'a pu être isolé à l'état pur. Pour $n = 6$ le dinitrile ne réagit pas dans les conditions de l'expérience.

3. Mécanisme

Etant donné ce que nous avons vu de l'addition de l'hydrogénosilane aux mononitriles, on pouvait envisager tout d'abord une addition sur un CN suivie d'une élimination d'hydrogène avec cyclisation (A). En fait, il nous paraît plus vraisemblable que l'hydrogène en α d'un groupe CN fortement positif ait tendance à réagir sur l'hydrogène de l'hydrogénosilane polarisé négativement, l'élimination d'hydrogène s'accompagnant d'un transfert cyclique (B) et l'imine s'isomerisant en ène-amine.

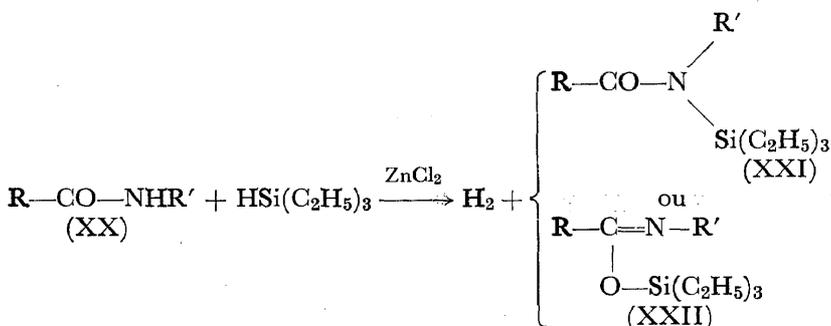
amides primaires non substitués réagissent avec ces hydrogénosilanes beaucoup plus rapidement que les nitriles formés.

La réaction globale se ramène à une déshydratation de l'amide; il a été vérifié que les produits isolés (nitrile, siloxane, hydrogène) ne pouvaient pas être dus à une déshydratation initiale de l'amide, sous l'influence du chlorure de zinc, suivie d'une réaction de l'hydrogénosilane sur l'eau ainsi formée. La réaction fait donc intervenir une attaque de l'amide par le trialkylhydrogénosilane.

Ce passage de la fonction amide primaire non substitué à la fonction nitrile se fait en général assez rapidement et avec des rendements élevés, ce qui rend cette méthode compétitive avec les méthodes classiques; elle peut se révéler sensiblement supérieure, comme nous l'avons vérifié par exemple dans le cas de la préparation du nitrile pivalique.

Avec les amides primaires monosubstitués $R-CO-NHR'$ (XX), où R et R' peuvent être des groupes aromatiques, on obtient par action sur les trialkylsilanes, en présence d'une faible proportion de chlorure de zinc, de l'hydrogène et un produit organosilicié pour lequel on peut envisager la forme amide (XXI) ou la forme iminoéther (XXII)³³.

Ainsi, avec le triéthylsilane



Dans le cas où $R=R'=C_6H_5$, une étude par spectrographie ultraviolette nous a permis de mettre en évidence l'intervention, semble-t-il importante et peut être exclusive, de la forme iminoéther (XXII). Pour cela nous avons comparé le spectre ultraviolet du composé silicié obtenu à ceux de l'amine (XXIII) et de l'iminoéther isomère (XXIV).



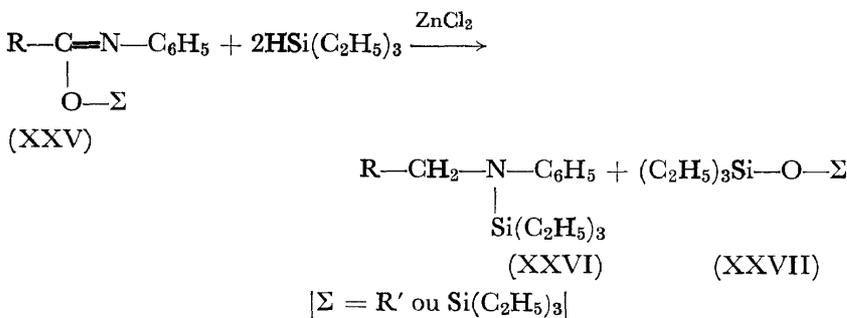
préparé selon la méthode de Lander³⁴; les spectres ultraviolets de (XXIII) et de (XXIV) se révèlent très différents et celui du dérivé (XXII) tout à fait comparable à celui de (XXIV).

Par ailleurs, nous avons réalisé une synthèse devant nous conduire, sauf isomérisation, à la structure iminoéther silicié (XXII). Cette synthèse a consisté, par extension de la synthèse de Lander relative aux iminoéthers non siliciés, à faire agir sur la diphenylchlorocétimine, $C_6H_5-CCl=N-C_6H_5$, du triéthylsilanolate de sodium. Le dérivé ainsi obtenu est identique à celui de la forme (XXII).

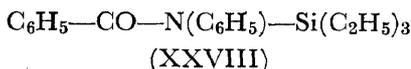
Lorsque dans l'amide de départ (XX) le groupe R est aliphatique

($R=CH_3$) les résultats obtenus ont été moins nets, mais il semble que la spectrographie ultraviolette mette encore en évidence l'intervention d'une structure iminoéther du type (XXII).

Nous avons d'autre part recherché le comportement d'iminoéthers siliciés ou non (XXV) vis-à-vis du triéthylsilane, toujours en présence de chlorure de zinc; La réaction qui intervient peut être schématisée par l'équation globale

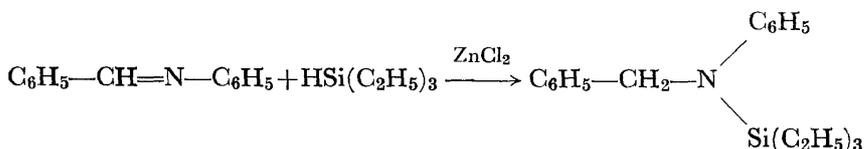


Nous remarquerons que, dans le cas où $\Sigma = Si(C_2H_5)_3$, l'amine N-siliciée (XXVI) obtenue est identique à celle que donnerait, sous l'action du triéthylsilane, l'amide (XXVIII) isomère de l'iminoéther de type (XXV)



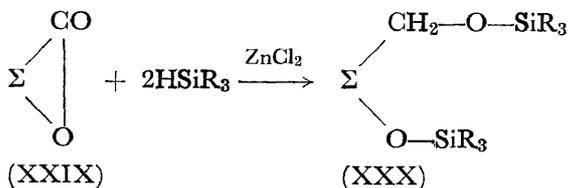
Nous avons vérifié que, sous l'influence du chlorure de zinc, catalyseur de la réaction avec le silane, le dérivé organosilicié de départ du type (XXV) ne s'isomérisé pas. La formation d'une amine N-siliciée semble donc entraîner une addition du triéthylsilane sur une double liaison $>C=N$.

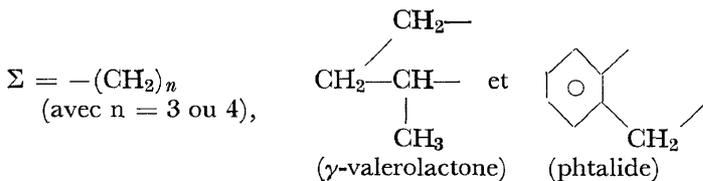
Nous avons d'ailleurs vérifié que le triéthylsilane s'additionne bien à la fonction imine, ainsi^{30, 33}:



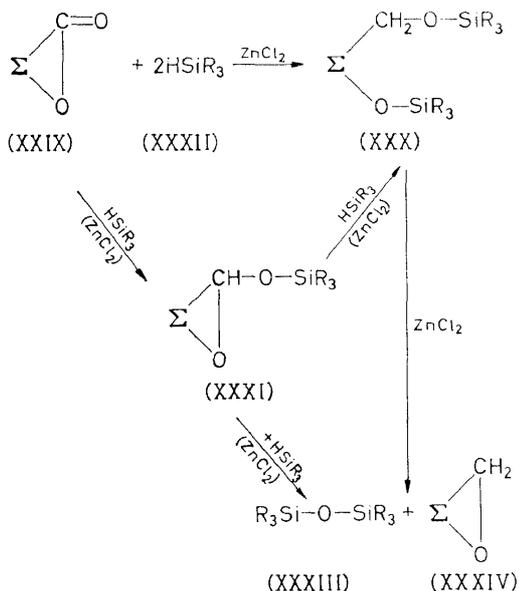
LACTONES

Nous avons observé^{35, 36} que le triéthylsilane réagit avec les γ et δ -lactones (XXIX) en présence de faibles proportions de chlorure de zinc; il y a formation d'un dérivé disiloxylé (XXX) selon le schéma réactionnel général.





Ce que l'on sait de l'action des trialkylhydrogénosilanes sur les cétones et sur les acétals nous incite à envisager comme possible le mécanisme réactionnel suivant: dans une première phase il y aurait addition de l'hydrogénosilane (XXXII) sur le groupe $>\text{C}=\text{O}$ de la lactone (XXIX) avec passage à une forme du type acétal (XXXI), puis interviendrait une scission conduisant au dérivé (XXX) observé.



A côté du dérivé disiloxylé (XXX), on trouve deux composés: un siloxane (XXXIII), et un dérivé hétérocyclique (XXXIV). Les dérivés (XXXIII) et (XXXIV) peuvent être dus à deux réactions différentes.

Tout d'abord, avec le mécanisme précédemment retenu pour la formation des dérivés disiloxylés (XXX), il suffit que, dans la deuxième étape de la réaction, la scission envisagée de l'acétal (XXXI) soit concurrencée par la seconde scission possible pour qu'apparaissent les deux composés (XXXIII) et (XXXIV).

Par ailleurs nous avons montré, dans chaque cas, qu'une autre origine de ces dérivés (XXXIII) et (XXXIV) pouvait être retenue: la pyrolyse, en présence de chlorure de zinc, des dérivés disiloxylés conduit, avec des rendements souvent élevés, aux dérivés (XXXIII) et (XXXIV):

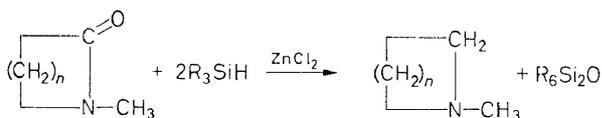
Seul, le phthalanne est obtenu en faible proportion; il y a des résidus importants.

LACTAMES

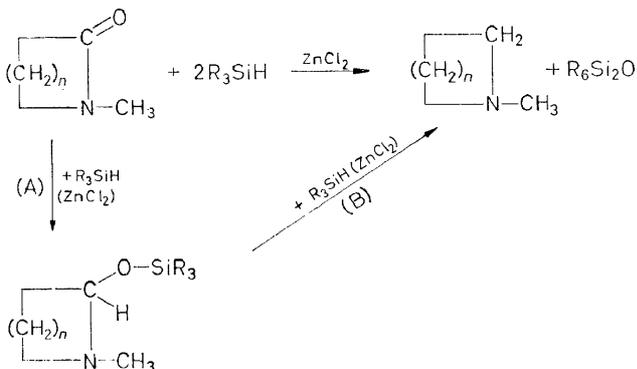
Les trialkylhydrogénosilanes réagissent sur les lactames en présence de chlorure de zinc³¹. Les lactames N-méthylés font intervenir essentiellement un type de réaction conduisant à la formation d'une amine et d'un siloxane. Avec les lactames non substitués à l'azote on arrive au même résultat en passant par l'intermédiaire d'un amide silicié ou d'un iminoéther silicié.

1. Lactames méthylés à l'azote

Les réactions ont été effectuées avec la N-méthylpyrrolidone, le N-méthylvalérolactame et le N-méthylcaprolactame. Dans tous les cas il y a réduction du groupe carbonyle avec formation de l'amine hétérocyclique correspondante et de siloxane. Les rendements sont de 60 à 80% par rapport au lactame de départ.

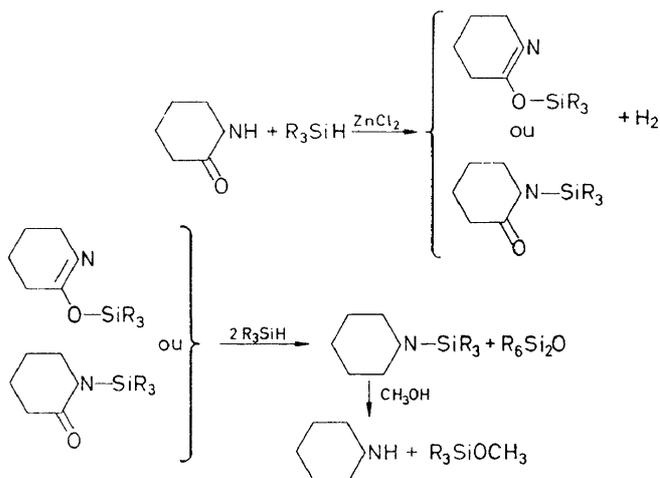


Cette réaction peut s'interpréter par un mécanisme analogue à celui qui a été adopté dans le cas de l'action des hydrogénosilanes sur les amides non substitués: (A) dans un premier stade l'hydrogénosilane s'additionnerait au groupe carbonyle du lactame; (B) dans un deuxième stade une seconde molécule d'hydrogénosilane interviendrait, en assurant une scission du type de celles qui sont observées avec les acétals, ce qui conduirait à l'amine cyclique et au siloxane.



2. Lactames non substitués à l'azote

Les trialkylhydrogénosilanes conduisent ici aussi à l'amine hétérocyclique, mais on peut s'arrêter à un stade intermédiaire correspondant à un produit silicié qui peut avoir soit la structure de l'amide silicié, soit celle d'un iminoéther silicié. Ce dérivé conduit, avec un excès d'hydrogénosilane et en prolongeant la réaction, à l'amine cyclique et au siloxane. Ainsi, par exemple avec la valérolactame:



A côté des quelques réactions que je viens de décrire devant vous, bien d'autres propriétés des hydrogénéosilanes ont été établies par d'autres auteurs et par nous-mêmes.

Les hydrogénéosilanes sont donc, comme nous l'indiquions en commençant des composés stables, d'un accès et d'une manipulation faciles, mais ils peuvent être très réactifs dans des conditions déterminées et surtout en présence de certains catalyseurs.

Ils permettent des synthèses simples de nombreux dérivés organo-siliciés et même, dans divers cas, de composés purement organiques.

Les divers résultats que j'ai eu l'honneur d'exposer devant vous ont été obtenus au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Parmi les chercheurs de ce laboratoire, nous citerons en premier lieu MM. les Professeurs Emile Frainnet et Jaques Valade et le Docteur-Ingénieur Norbert Duffaut; d'autre part, Mlles les Docteurs Bardot et Brousse, MM. les Docteurs Bazouin, Berthault, Dunoguès, Esclamadon, Fritsch, Miléo; Mme Valade, Mlles Berlin et Siegfried, MM. Bourhis et Métras.

Certains de Ces travaux ont été effectués en collaboration avec le Centre de Recherche des Carrières, de la Maison Rhone-Poulenc, à Saint-Fons.

Bibliographie

- ¹ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, et F. C. Whitmore. *J. Am. chem. Soc.* **69**, 188 (1947).
- ² R. L. Webb et J. C. Bain. *J. Am. chem. Soc.* **75**, 4279 (1953).
- ³ L. A. Goldblatt et D. M. Oldroyd. *U.S. Patent* 2,533,240, 12 Décembre 1950.
- ⁴ R. Calas et E. Frainnet. *Bull. Soc. Chim.* 241 (1952).
- ⁵ E. Frainnet. *Bull. Soc. Chim.* 792 (1953).
- ⁶ G. Vayon et Mlle. Jakubowicz. *C. R. Acad. Sci. Paris* **240**, 203-4 (1955).
- ⁷ A. Casal. *Diplôme d'Etudes Supérieures Sciences Physiques*, Bordeaux (1963).
- ⁸ R. Calas, N. Duffaut et A. Casal. En rédaction.
- ⁹ E. Frainnet et R. Calas. *C. R. Acad. Sci. Paris* **196**, 1614 (1933).
- ¹⁰ J. R. Gold, L. H. Sommer et F. C. Whitmore. *J. Am. chem. Soc.* **70**, 2874 (1948).
- ¹¹ L. H. Sommer et N. S. Marans. *J. Am. chem. Soc.* **72**, 1935 (1950).
- ¹² R. Calas et N. Duffaut. *C. R. Acad. Sci.* **245**, 906-7 (1957).
- ¹³ R. Calas, N. Duffaut, et M. F. Menard. *Rev. Fse Corps Gras.* **2**, 1 (1959).
- ¹⁴ M. Guedras. *C. R. Acad. Sci. Paris* **133**, 1011 (1901).
- ¹⁵ H. Gilman et D. Wittensberg. *J. org. Chem.* **23**, 501 (1958).

DE LA REACTIVITE DES HYDROGENOSILANES EN CHIMIE ORGANIQUE

- ¹⁵ R. Calas, N. Duffaut, et Mlle. C. Bardot. *C. R. Acad. Sci.* **249**, 1682 (1959).
- ¹⁶ Mlle. C. Bardot. *Thèse de Physico-chimie structurale*, Bordeaux (1959).
- ¹⁷ N. Duffaut et R. Calas. *Bull. Soc. Chim.* **166** (1954).
- ¹⁸ R. Calas et N. Duffaut. *Bull. Soc. Chim.* **896** (1954).
- ¹⁹ R. Calas, Mlle. M. L. Josien, J. Valade et M. Villanneau. *C. R. Acad. Sci.* **247**, 2008 (1958).
- ²⁰ R. Calas, J. Valade, J. C. Miléo. *Bull. Soc. Chim.* **2213** (1961).
- ²¹ Mlle. C. Bardot. *Thèse de Physique-chimie structurale*, Bordeaux (1959).
- ²² J. C. Mileo. *Thèse de Physico-chimie structurale*, Bordeaux (1960).
- ²³ R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre. *C. R. Acad. Sci.* **251**, 2987-9 (1960).
- ²⁴ E. Frainnet et R. Bourhis. *Bull. Soc. Chim.* **575** (1965).
- ²⁵ E. Frainnet, R. Calas, J. Dunogues, et W. Bolchert. *Brevet Fr.* 960,071.
- ²⁶ Mlle. E. Brousse. *Thèse de Physico-chimie structurale*, Bordeaux (1964).
- ²⁷ E. Frainnet et C. Esclamadon. *C. R. Acad. Sci.* **254**, 1814-18 (1962).
- ²⁸ C. Esclamadon. *Thèse de Physico-chimie structurale*, Bordeaux (1961).
- ²⁹ R. Calas, E. Frainnet, A. Bazouin. *C. R. Acad. Sci.* **252**, 420-22 (1961).
- ³⁰ A. Bazouin. *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Bordeaux (1965).
- ³¹ A. Berthault. *Thèse de Physico-chimie structurale*, Bordeaux (1962).
- ³² R. Calas, E. Frainnet, A. Bazouin. *C. R. Acad. Sci.* **254**, 2357 (1962).
- ³³ E. Frainnet, A. Bazouin, et R. Calas. *C. R. Acad. Sci.* **257**, 1304-6 (1963).
- ³⁴ G. D. Lander. *J. chem. Soc.* **82**, 591 (1902).
- ³⁵ E. Frainnet, R. Calas, et A. Berthault. *C. R. Acad. Sci.* **258**, 613-15 (1964).
- ³⁶ E. Frainnet, R. Calas, A. Berthault. *Bull. Soc. Chim.* **200** (1963).