

Journal of Organometallic Chemistry, 208 (1981) 309–315
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DANS LA SERIE DES ORGANOSILYLAZOLES

II *. REACTION D'ADDITION NUCLEOPHILE SUR LES DERIVES CARBONYLES

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

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

et J. ELGUERO **

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

(Reçu le 29 mai 1980)

Summary

The reactivity of organosilicon amines of imidazole, 1,2,4-triazole and benzotriazole towards aldehydes and ketones has been studied. Aldehydes react easily and give the addition products at room temperature. With ketones, the reactions depend both on the organosilicon amine and the ketone used. With trimethylsilyl-1 imidazole, ketones having an enolic form stabilized by conjugation, form enoxysilanes.

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 aldéhydes et des cétones.

Les aldéhydes réagissent avec des rendements quantitatifs. La réaction se produit à température ambiante et est réversible.

Avec les cétones, les réactions dépendent à la fois de l'organosilylazole et de la cétone utilisés.

Dans le cas du triméthylsilyl-1 imidazole les cétones ayant une forme énolique stabilisée par conjugaison conduisent à un énoxysilane au lieu du produit d'addition.

* Pour partie I voir ref. 1.

** Adresse actuelle: Instituto de Química Médica, Juan de la Cierva 3, Madrid-6 (Espagne).

1. Introduction

La réactivité des organosilylazoles vis à vis des halogénures d'alkyles, des chlorures d'acides et des cétones halogénées a été examinée dans un précédent article [1]. Nous allons présenter les résultats obtenus en faisant réagir différents aldéhydes et cétones sur ces composés.

Les travaux de Gassend et al. [2] sur la réactivité des organostannylazoles vis à vis des dérivés carbonylés ont montré que la réaction obtenue dépendait de l'hétérocycle considéré.

Nous avons donc étudié le comportement d'organosilylazoles vis à vis de différents dérivés carbonylés.

2. Résultats et discussion

2.1. Cas du triméthylsilyl-1 imidazole

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. On s'aperçoit à la lecture de ce tableau que le triméthylsilyl-1 imidazole réagit différemment selon le dérivé carbonylé utilisé.

2.1.1. Benzaldéhyde, acétaldéhyde et acétone. Pour les deux aldéhydes on obtient à peu près quantitativement le produit d'addition. Le rendement tombe à 60% pour l'acétone, mais on peut déplacer l'équilibre en ajoutant un excès d'acétone.

2.1.2. Acétophénone, triméthyl-1,1,3 cyclohexène-3-one-5 (isophorone), cyclohexanone et formiate d'éthyle. Ces réactifs ne réagissent pas à la température ambiante. En fait, comme la réaction de formation du produit d'addition est réversible et exothermique (voir plus loin à propos du benzotriazole et de la méthylbenzylcétone), c'est-à-dire, que l'équilibre $\text{Het-SiMe}_3 + \text{RR}'\text{CO} \rightleftharpoons \text{Het-C(RR')OSiMe}_3$ se déplace vers la droite en diminuant la température, il n'est pas exclu que l'on puisse observer par RMN les signaux correspondants au produit d'addition, si l'on attend suffisamment pour que l'équilibre s'établisse à basse température.

Le manque de réactivité de ces composés carbonylés est dû soit au fait que le carbonyle est conjugué, soit à la gêne stérique dans le complexe tétrahédrique (cas de la cyclohexanone), soit au deux (cas de l'isophorone).

2.1.3. Méthylbenzylcétone, acétylacétone et acétylacétate d'éthyle. On observe un faible dégagement de chaleur avec précipitation de cristaux blancs d'imidazole. La phase liquide est composée de l'énoxysilane correspondant à la cétone de départ. Nous pouvons essayer de rationaliser l'ensemble des résultats obtenus.

Si l'on fait d'abord abstraction du dernier cas (§ 2.1.3), on peut considérer que le triméthylsilyl-1 imidazole réagit sur un dérivé carbonylé pour donner de façon réversible le produit d'addition selon l'équation 1.

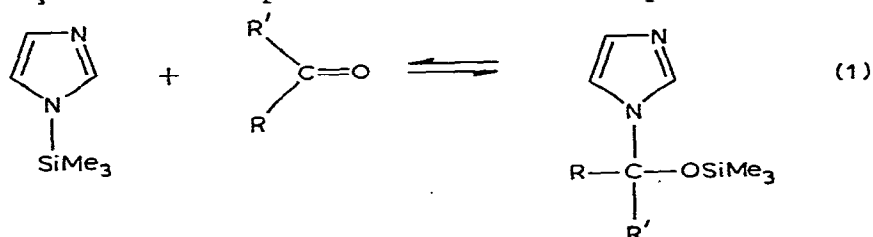


TABLEAU 1

COMPORTEMENT D'ORGANOSILYLAZOLES VIS À VIS DE DÉRIVÉS CARBONYLÉS

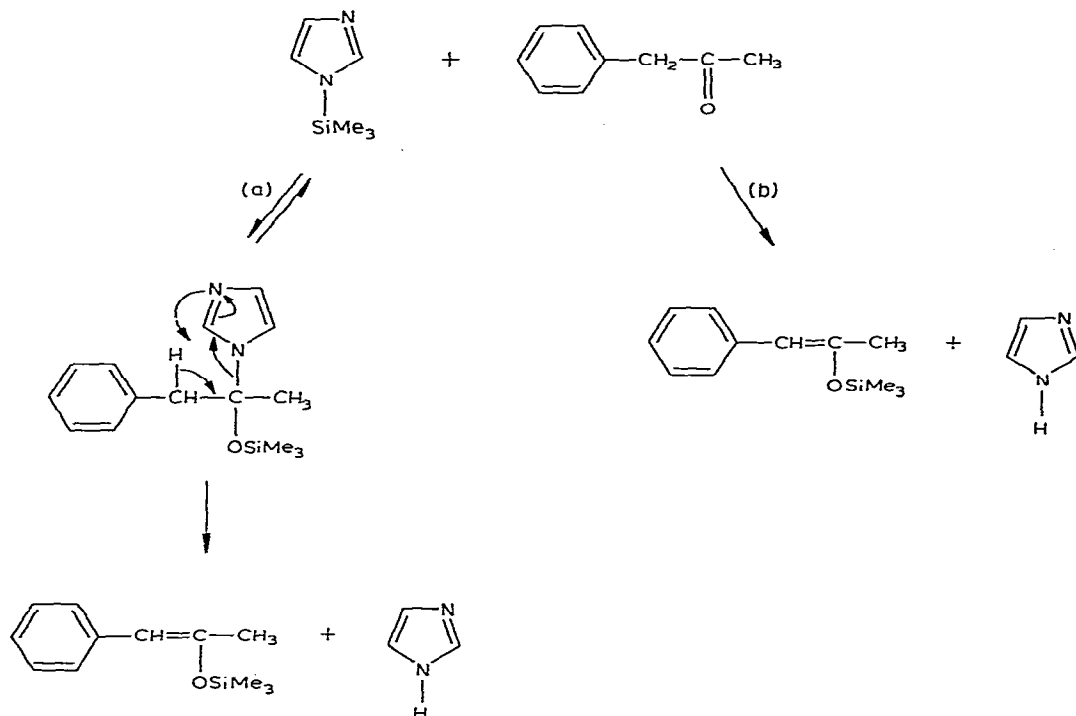
Réactions	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
	Réaction exothermique à température ambiante	100	
	Réaction exothermique à température ambiante	100	
	3 jours à 20°C	60	
	3 jours à 20°C	pas de réaction	
	5 jours à 20°C	pas de réaction	
	3 jours à 20°C	pas de réaction	
	3 jours à 20°C	pas de réaction	
	Réaction très peu exothermique	100	
	Réaction peu exothermique	90	
	Réaction peu exothermique	83	

^a Il se forme également du produit d'addition.

Cette réversibilité a été établie dans le cas de l'acétone car la distillation du mélange réactionnel conduit aux produits de départ.

Examinons maintenant le cas des cétones (§ 2.1.3) qui ont donné comme produits de réaction l'imidazole et l'énoxysilane. Une première remarque s'impose: toutes ces cétones ont une forme énolique stabilisée par conjugaison.

Il y a deux mécanismes possibles: prenons pour exemple le cas de la méthylbenzylcétone: (a) soit une addition-élimination; (b) soit une *O*-silylation directe du composé carbonylé, sous sa forme cétonique ou énolique (Schéma 1).



SCHEMA 1

Il est difficile de trancher entre les deux mécanismes. En effet, d'un côté le triméthylsilyl-1 imidazole peut servir à silyler les fonctions-OH des sucres [3], et pour notre part nous avons triméthylsilylé le pinacol avec un rendement de 90%.

D'un autre côté, il est aussi normal d'envisager une réaction d'addition-élimination puisque nous avons montré qu'il y avait addition dans le cas d'autres dérivés carbonylés; d'ailleurs dans le spectre RMN du mélange triméthylsilyl-1 imidazole et méthylbenzylcétone on trouve, en plus des signaux de l'énoxysilane, ceux correspondant au produit d'addition.

De plus il convient de noter que si l'on chauffe cet énoxysilane en présence d'imidazole et que l'on distille, on recueille à nouveau les produits de départ. Donc, là encore, la réaction est réversible.

On peut d'ailleurs rapprocher la formation de cet énoxysilane de la formation d'un énoxyétain constatée par Pommier et Roubineau [4] lors de l'étude de la réactivité des amines stanniques R₃SnNR'₂ avec les dérivés carbonylés.

2.2. Cas du triméthylsilyl-1 pyrazole, du triméthylsilyl-1,2,4 triazole et du triméthylsilyl-1 benzotriazole

Etant donné les résultats obtenus avec le triméthylsilyl-1 imidazole, nous avons étudié la réactivité des autres organosilylazoles vis-à-vis de trois dérivés carbonylés types: le benzaldéhyde parce qu'il donnait le produit d'addition avec un rendement quantitatif; la méthylbenzylcétone parce qu'elle conduisait à la formation d'un énoxysilane; et l'acétophénone parce qu'elle ne donnait lieu à aucune réaction.

2.2.1. Cas du benzaldéhyde. Le mélange des réactifs est exothermique et on peut suivre en RMN la formation du produit d'addition. Au bout de trois jours la réaction est terminée et il ne reste plus de produits de départ. Dans le cas du triazole et du benzotriazole, on obtient exclusivement des isomères substitués en position 1 de l'hétérocycle.

2.2.2. Cas de l'acétophénone. Même au bout d'une semaine la RMN montre qu'il n'y a pas de réaction ce qui est confirmé par spectrométrie infra-rouge.

2.2.3. Cas de la méthylbenzylcétone. Dans aucun des trois cas nous n'avons observé la formation d'énoxysilane; ceci pourrait être dû au fait que ces hétérocycles sont moins nucléophiles que l'imidazole, ce qui défavoriserait la seconde étape du mécanisme (a) du Schéma 1.

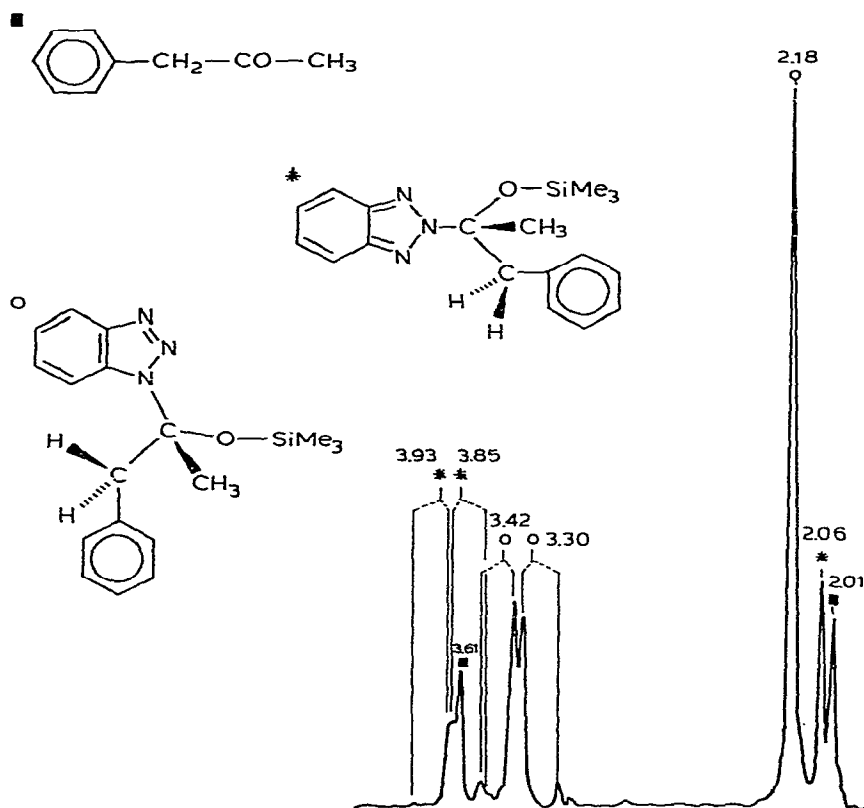


Fig. 1. Spectre RMN du mélange réactionnel triméthylsilyl-1 benzotriazole et méthylbenzylcétone partie comprise entre 2 ppm et 4 ppm.

Dans le cas du triméthylsilyl-1 pyrazole la réaction est très légèrement exothermique et l'équilibre est atteint au bout de trois jours conduisant à la formation de 40% de produit d'addition (mélange équimoléculaire à température ambiante). Le spectre RMN produit d'addition (voir partie expérimentale) montre un système AB pour le CH_2 qui se trouve en α du centre chiral.

Avec le triméthylsilyl-1 triazole-1,2,4, dans les mêmes conditions, on obtient 60% de produit d'addition qui est un dérivé 1-substitué du triazole-1,2,4 (non équivalence des protons H(3) et H(5) en RMN).

Dans le cas du triméthylsilyl-1 benzotriazole, un examen de la partie comprise entre 2 et 4 ppm (voir Fig. 1) montre la présence de trois produits qui correspondent à la méthylbenzylcétone et à deux produits d'addition. Le comportement des organostannylazoles avec la méthylbenzylcétone suggère de faire une étude en fonction de la température [2,5].

Les signaux à 2.01 ppm (CH_3) et 3.61 ppm (CH_2) (mesurés par rapport au CH_2Cl_2 puis ramenés au TMS) augmentent lorsque l'on chauffe de -15°C à 65°C , ils appartiennent donc à la méthylbenzylcétone libre.

En ce qui concerne les signaux correspondants aux deux produits d'addition, le plus intense ($\approx 80\%$) (CH_3 à 2.18 ppm et système AB à 3.30 et 3.42 ppm, J_{AB} 13 Hz) appartient au dérivé *N*(1)-substitué du benzotriazole car les protons aromatiques de la partie benzotriazolique donnent lieu à un système ABCD, comme le méthyl-1 benzotriazole [6], l'autre (CH_3 à 2.06 ppm et système AB à 3.85 et 3.93 ppm, J_{AB} 12.6 Hz) doit être attribué à l'isomère *N*(2)-substitué.

Les isomères 2-substitués du benzotriazole ne sont généralement pas observés dans des conditions d'équilibre [7]. On peut supposer dans ce cas que sa présence est due à la déstabilisation par effet stérique de l'isomère 1-substitué.

2.3. Conclusion

De cette étude de la réactivité des organosilylazoles vis-à-vis des réactifs carbonyles, on peut dégager les points suivants: Les aldéhydes réagissent très bien et donnent le produit d'addition correspondant, avec des rendements quantitatifs à température ambiante; cette réaction est réversible et si l'on chauffe, on récupère les produits de départ; les réactions avec les cétones sont plus variées et dépendent à la fois de l'organosilylazole et de la cétone utilisée.

Dans le cas du triméthylsilyl-1 imidazole les cétones dont la forme énolique est stabilisée par conjugaison, donnent un énoxysilane, dont le mécanisme de formation n'est pas résolu car il n'a pas été possible de trancher entre: une addition-élimination (voie a) et une réaction directe (voie b).

3. Partie expérimentale

Dans cette partie nous allons décrire les spectres RMN les plus significatifs des produits d'addition. Les spectres ont été enregistrés dans le CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Varian EM 360 sauf celui du mélange triméthylsilyl-1 benzotriazole et méthylbenzylcétone qui a été enregistré à 90 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R32. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm à partir du TMS et les constantes de couplage en Hz. Pour la multiplicité des signaux nous utiliserons les abréviations suivantes: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet ou massif complexe).

3.1. Cas du triméthylsilyl-1 imidazole

3.1.1. *Benzaldéhyde*. 7.5 ppm, s, 1 H (H(2)); 7.2 ppm, s, 5 H (phényle), 6.9 ppm, m, 2 H (H(4) et H(5)); 6.7 ppm, s, 1 H (CH); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

3.1.2. *Acétaldéhyde*. 7.4 ppm, s, 1 H (H₂); 6.9 et 6.8 ppm (d), 2 H (H(4) et H(5)); 5.7 ppm, q, 1 H (CH); 1.5 ppm, d, 3 H (CH₃); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

3.1.3. *Méthylbenzylcétone*. 7 ppm, m, 8 H (H(2), H(4), phényle); 3.1 ppm, s, 2 H (CH₂); 1.7 ppm, s, 3 H (CH₃); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

3.2. Cas du triméthylsilyl-1 pyrazole

3.2.1. *Benzaldéhyde*. 7.4–7.6 ppm, m, 2 H (H(3) et H(5)); 7.1 ppm, m, 5 H (phényle); 6.8 ppm, s, 1 H (CH); 6.2 ppm, m, 1 H (H(4)); 0.1 ppm, m, 9 H (OSiMe₃).

3.2.2. *Méthylbenzylcétone*. 6.8–7.5 ppm, m, 7 H (H(3), H(5), phényle); 6.2 ppm, m, 1 H (H(4)); 3.3 et 3.3 ppm (système AB, 2 H, J_{AB} 13 Hz) (CH₂); 1.75 ppm, s, 3 H (CH₃); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

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

3.3.1. *Benzaldéhyde*. 7.75 et 8.0 ppm, s, 2 H (H(3) et H(5)); 7.15 ppm, s, 5 H (phényle); 6.9 ppm, s, 1 H (CH); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

3.3.2. *Méthylbenzylcétone*. 7.7 et 7.9 ppm, s, 2 H (H(3) et H(5)); 7 ppm, m, 5 H (phényle); 3.2 ppm, s, 2 H (CH₂); 1.75 ppm, s, 3 H (CH₃); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

3.4. Cas du triméthylsilyl-1 benzotriazole

3.4.1. *Benzaldéhyde*. 6.8–8.0 ppm, m, 10 H (système ABCD, phényle et CH); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

3.4.2. *Méthylbenzylcétone* (solvant: CH₂Cl₂). Isomère N(1)-substitué: 7–8 ppm, m, 9 H (système ABCD et phényle); 3.30 et 3.42 ppm, (système AB, 2 H, J_{AB} 13 Hz) (CH₂); 2.18 ppm, s, 3 H (CH₃); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

Isomère N(2)-substitué: 7–7.5 ppm, m, 9 H (système AA'BB' et phényle); 3.85 et 3.93 ppm (système AB, 2 H, J_{AB} 12.6 Hz) (CH₂); 2.06 ppm, s, 3 H (CH₃); 0.1 ppm, s, 9 H (OSiMe₃).

Bibliographie

- 1 J.P. Gasparini, R. Gassend, J.C. Maire et J. Elguero, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) 141.
- 2 R. Gassend, J.C. Maire, J.C. Pommier et J. Elguero, *J. Organometal. Chem.*, **141** (1977) 49.
- 3 L. Birkofer et A. Ritter, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **4** (1966) 417.
- 4 J.C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) 101.
- 5 R. Gassend, Thèse Doctorat ès-Sciences, Marseille, 1976.
- 6 J. Elguero, A. Fruchier, L. Pappalardo et M.C. Pardo, *Anal. Quim.*, **74** (1978) 1529.
- 7 M. Begtrup, R.M. Claramunt et J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, (1978) 99.