

### 138. Addition du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote(III) sur l'allyltriméthylsilane et sur l'allylbenzylidiméthylsilane

par **Henri Jolibois, André Doucet et Roger Perrot**

Laboratoire de Chimie Générale (Professeur *R. Perrot*), Faculté des Sciences,  
32, rue Mégevand, F-25030 Besançon

(31. XII. 75)

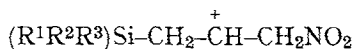
**Additions of Nitrosyl chloride and Dinitrogen trioxide to Allyltrimethylsilane and Allylbenzylidimethylsilane.** – *Summary.* The reaction of nitrosyle chloride and dinitrogen trioxide with allyltrimethylsilane and allylbenzylidimethylsilane leads to nitrosochlorides and to pseudonitrosites. The structures of these compounds are proved by reduction to amines.

Dans le cadre des recherches de notre laboratoire sur l'étude de la réactivité de NOCl et de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'égard des doubles liaisons C,C, nous nous sommes intéressés aux silanes à chaînes éthyléniques du type (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> où R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub> et R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>. Nous avons réussi pour la première fois à isoler des nitrosochlorures de silanes à chaîne éthylénique [1]. *Andrianov et al.* [2] par réaction du chlorure de nitrosyle avec l'allylpentaméthyl-disiloxane (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) à -40° n'ont obtenu qu'un goudron qu'ils n'ont pas analysé. De même, nous avons réussi à préparer par l'action du N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des pseudonitrosites organosiliciés non cités dans la littérature [3] [4]. Dans ce cas, seul nous est connu le travail de *Burkhard* [5] concernant la réaction du monoxyde d'azote avec des allyl- et vinylsilanes.

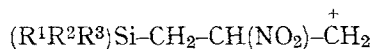
Lors de notre travail, nous avons isolé les nitrosochlorures (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-CH<sub>2</sub>-CH(Cl)-CH<sub>2</sub>NO et les pseudonitrosites (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-CH<sub>2</sub>-CH(NO)-CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

Le sens de l'addition du chlorure de nitrosyle sur ces composés organosiliciés se déduit de l'effet inductif répulsif du groupement trialkylsilyle [6] [7] et de la stabilité plus grande du carbocation secondaire (règle de *Markownikoff*). On peut donc attribuer au nitrosochlorure la formule (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-CH<sub>2</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>NO.

La structure des pseudonitrosites obtenus peut être dérivée de deux manières selon que l'on considère un mécanisme ionique ou un mécanisme radicalaire. Si nous appliquons le mécanisme ionique proposé par *Levy & Scaife* [8] l'attaque par le cation nitronium peut conduire aux carbocations I ou II:



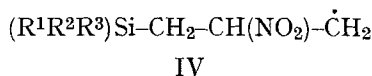
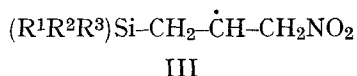
I



II

I, carbocation secondaire, se formera de préférence et l'attaque de l'anion hyponitrite monomère NO<sup>-</sup> donnera naissance au pseudonitrosite (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-CH<sub>2</sub>-CH(NO)-CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

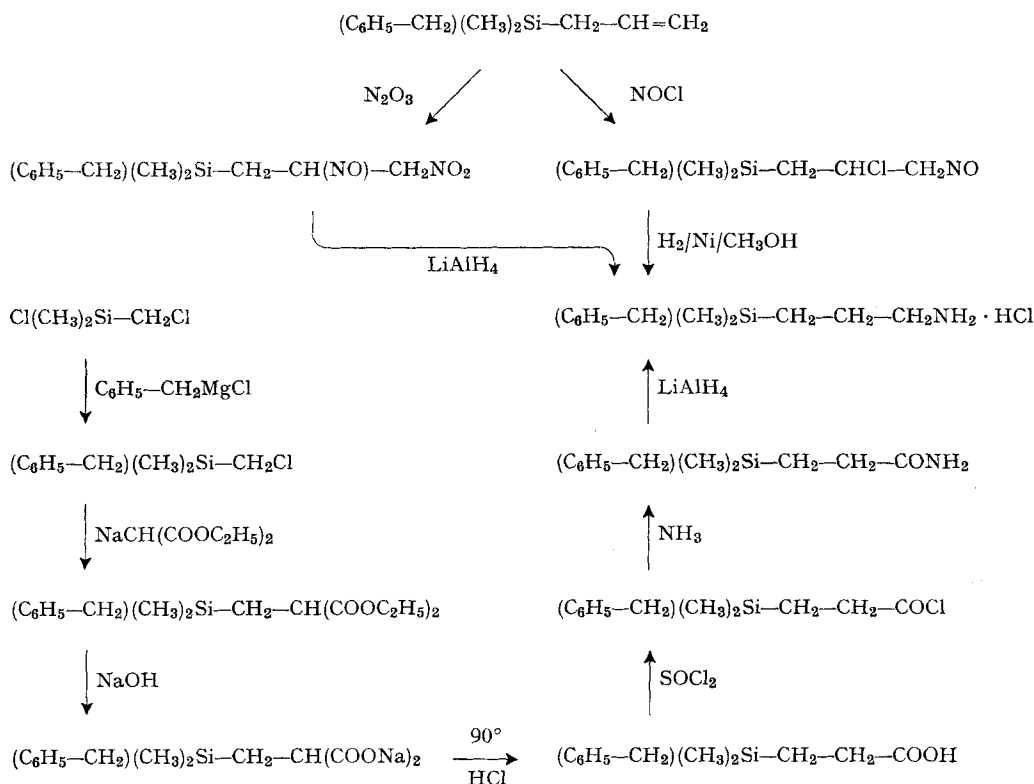
Si nous appliquons le mécanisme homolytique proposé par *Shechter* [9] l'attaque initiale par le radical  $\dot{\text{N}}\text{O}_2$  donne naissance aux radicaux III ou IV:



III, radical secondaire, est le plus stable et conduit au pseudonitrosite  $\text{(R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{)-Si-CH}_2\text{-CH(NO)-CH}_2\text{NO}_2$ .

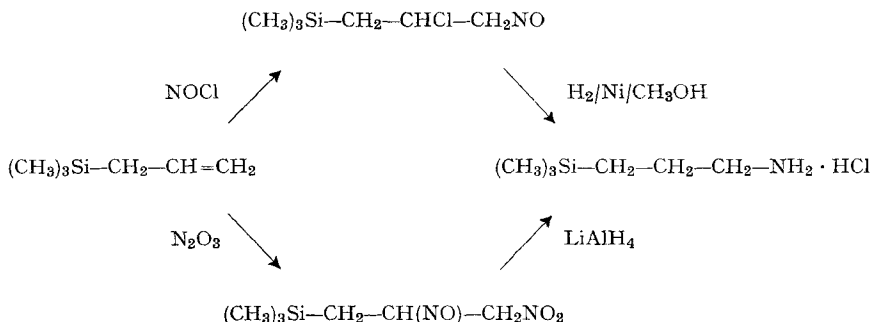
Nous avons déjà montré [10] [11] que lors de la réduction par voie catalytique ou par l'alanate de lithium, le groupement amino formé correspond au groupement nitro du pseudonitrosite. Pour vérifier la structure des nitrosochlorures et des pseudonitrosites nous les avons réduits par voie catalytique ou par l'alanate de lithium. Dans le cas de l'allylbenzyl-diméthylsilane nous avons préparé la benzyl-diméthylsilyl-3-propylamine obtenue par une voie univoque [1] (voir *Schéma 1*). Dans cette synthèse seul le benzyl-diméthylchlorométhylsilane est décrit dans la littérature [12]. L'amine obtenue par cette voie indépendante est identique à celle préparée par réduction du nitrosochlorure ou du pseudonitrosite.

*Schéma 1*



Pour l'allyltriméthylsilane nous pouvons résumer toutes les opérations dans le *Schéma 2*. Le chlorhydrate de triméthylsilyl-3-propylamine obtenu par réduction a été aussi isolé par *Sommer & Rockett* selon une autre méthode [13].

Schéma 2



Nous avons ainsi confirmé que dans le cas où les atomes de carbone de la double liaison éthylénique sont différemment substitués, le groupement nitro du pseudonitrosite se place toujours sur l'atome de carbone le plus hydrogéné et nous avons vérifié la structure des dérivés d'addition de NOCl et de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'étude spectrale IR. des nitrosochlorures et des pseudonitrosites des deux allylsilanes considérés montre que ces produits d'addition sont des composés dimères: l'absorption intense à 1180-1190 cm<sup>-1</sup> pour le produit d'addition de NOCl et à 1190-1200 cm<sup>-1</sup> pour le produit d'addition de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est attribuée à  $\nu(\text{NO})$  caractéristique d'une structure dimère *trans* [14] du type azodioxy.

### Partie expérimentale

**Généralités.** – Les points de fusion non corrigés ont été pris en tube capillaire. Les spectres IR. ont été enregistrés sur un appareil *Perkin-Elmer* 521 et sur un appareil *Beckman* IR. 9 (absorptions données en cm<sup>-1</sup>). Les spectres RMN. ont été enregistrés sur les appareils *Varian* A 60 A et *Varian* T 60 dans du deutériochloroforme avec le TMS. (= 0 ppm) comme référence.

Dosages du silicium: voir [4]. Nous avons effectué aussi dans certains cas les dosages du chlore sous forme d'anion chlorure par potentiométrie. Pour les nitrosochlorures, on opère la minéralisation par le peroxyde de sodium dans la bombe de *Parr*. Pour les chlorhydrates d'amine on dissout la substance dans l'eau. De même, nous avons dosé l'azote dans les chlorhydrates d'amine en utilisant la semi-microméthode de *Kjeldahl*<sup>1)</sup>.

**Produits de départ.** – *L'allyltriméthylsilane* ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>) est préparé selon *Pétrov & Mironov* [15]: Rdt. 50%. *L'allylbenzyl-diméthylsilane* ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) est préparé selon [1]: Rdt. 78%. Le chlorure de nitrosyle est préparé selon la méthode de *Wittaker et al.* [16], l'oxyde d'azote(III) selon la méthode de *Wieland* [17] ou de *Klamann* [18].

**Nitrosochlorures.** – Le silane à chaîne éthylénique dissous dans l'éther anhydre ou le chloroforme est refroidi à -50°. Le chlorure de nitrosyle (excès de 5 à 10%) est directement

<sup>1)</sup> Les analyses (C, H, N, Cl) ont été effectuées au C. N. R. S, Thiais.

distillé dans cette solution, dont la temp. est abaissée à  $-60^\circ$ . Un précipité blanc apparaît, qui est filtré au bout de 24 h, la temp. ayant été maintenue à  $-60^\circ$  pendant tout ce temps. Les nitroschlorures obtenus fondent avec décomposition et donnent la réaction de *Bamberger* [19].

*Nitroschlorure de l'allyltriméthylsilane*: Rdt. 40%, F.  $73,5-74,5^\circ$  après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, la fonte se décomposant à  $104^\circ$ . – IR.: 1180 ( $\nu(\text{NO})$ ), 1250  $\delta_s(\text{CH}_3)$  de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ . – RMN.: 1,2 (*d*, 2 H–C–Si), 4,2–4,8 (*m*, CH–CH<sub>2</sub>).

|                                        |               |        |          |        |           |
|----------------------------------------|---------------|--------|----------|--------|-----------|
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClNOSi}$ | Calc. C 40,11 | H 7,80 | Cl 19,78 | N 7,80 | Si 15,60% |
| (179,5)                                | Tr. „ 39,93   | „ 7,78 | „ 21,05  | „ 7,82 | „ 15,51%  |

Dosage du chlore (*Parr*) Calc. Cl 19,78% Tr. 20,28%

*Nitroschlorure de l'allylbenzyl diméthylsilane* [1]: Rdt. 68%, F.  $84,5-87,5^\circ$  (déc.). – IR.: 1190 ( $\nu(\text{NO})$ ), 1250  $\delta_s(\text{CH}_3)$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ . – RMN.: 7,15 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2,18 (*s*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2$ ), 1,2 (*d*, 2 H–C–Si), 0,1 ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Si, 4,2–4,8 (*m*, CH–CH<sub>2</sub>).

|                                           |               |        |          |        |           |
|-------------------------------------------|---------------|--------|----------|--------|-----------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClNOSi}$ | Calc. C 56,36 | H 7,04 | Cl 13,89 | N 5,48 | Si 10,96% |
| (255,5)                                   | Tr. „ 55,99   | „ 7,15 | „ 14,13  | „ 5,31 | „ 10,80%  |

Dosage du chlore (*Parr*) Calc. Cl 13,89% Tr. 14,05%

**Pseudonitrosites.** – Pour la préparation, l'analyse et les constantes physiques voir [4].

#### Synthèse des amines.

– *Chlorhydrate de triméthylsilyl-3-propylamine*. a) A partir du nitroschlorure de l'allyltriméthylsilane la réduction a été effectuée à  $60^\circ$  pendant 6 h sous une pression de 50 atm de  $\text{H}_2$  en utilisant 16 g de nitroschlorure, nickel de *Raney* (obtenu de 12 g d'alliage) et 1,8 g d'oxyde de magnésium dans 200 ml de méthanol. Le méthanol est chassé après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique et le résidu extrait par de l'eau qui dissout le chlorhydrate d'amine formé et par de l'éther qui extrait la partie non salifiée. La solution aqueuse est évaporée. Le solide brun est repris par de l'eau et par de l'éther. On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à 10% pour libérer l'amine, essore les hydroxydes qui sont précipités et les épuise à l'éther. Les solutions étherées obtenues réunies sont rajoutées à de l'acide chlorhydrique 3N. La solution aqueuse après évaporation conduit au chlorhydrate brut avec un rendement de 33,5%. Après plusieurs cristallisations dans l'acétone: F.  $187-189^\circ$  (Litt. [13]:  $183-184^\circ$ ). – IR.: 2700–3400 ( $\nu(\text{NH})$  de R– $\text{NH}_3^+$ ), 1620 ( $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$ ), 1530 ( $\delta_s(\text{NH})$ ), 1250 ( $\delta_s(\text{CH}_3)$  de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ).

|                                       |               |         |          |         |
|---------------------------------------|---------------|---------|----------|---------|
| $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNSi}$ | Calc. C 42,92 | H 10,74 | Cl 21,19 | N 8,35% |
| (167,5)                               | Tr. „ 43,03   | „ 10,90 | „ 22,34  | „ 8,47% |

b) A partir du pseudonitrosite de l'allyltriméthylsilane. La suspension de 12 g de pseudonitrosite dans 150 ml d'éther anhydre est additionnée à 12 g d'alanate de lithium dans 180 ml de ce même solvant sous un courant d'azote desséché. On porte au reflux de l'éther pendant 21 h. Après le traitement habituel l'amine est isolée sous forme de son chlorhydrate avec un rendement brut de 73%. Après plusieurs cristallisations dans l'acétone: F.  $185-187^\circ$ . – IR.: 2700–3300 ( $\nu(\text{NH})$  de R– $\text{NH}_3^+$ ), 1605 ( $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$ ), 1515 ( $\delta_s(\text{NH})$ ), 1250 ( $\delta_s(\text{CH}_3)$  de  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ).

|                                       |               |         |          |        |           |
|---------------------------------------|---------------|---------|----------|--------|-----------|
| $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClNSi}$ | Calc. C 42,92 | H 10,74 | Cl 21,19 | N 8,35 | Si 16,71% |
| (167,5)                               | Tr. „ 42,53   | „ 10,66 | „ 21,68  | „ 10,8 | „ 16,61%  |

Dosages Calc. Cl 21,19 Tr. Cl 21,62 Calc. N 8,35% Tr. N 7,96%

– *Chlorhydrate de benzyl diméthylsilyl-3-propylamine*. a) A partir du nitroschlorure de l'allylbenzyl diméthylsilane la réduction a été effectuée à  $69^\circ$  pendant 4 h sous une pression de 55 atm de  $\text{H}_2$  avec 3,8 g de nitroschlorure, nickel de *Raney* (obtenu de 5 g d'alliage) et 0,2 g d'oxyde de magnésium dans 70 ml de méthanol. Après le traitement habituel le chlorhydrate brut est isolé avec un rendement de 72%: F.  $107-110^\circ$ . – IR.: 2700–3300 ( $\nu(\text{NH})$  de R– $\text{NH}_3^+$ ), 1600 ( $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$ ), 1250 ( $\delta_s(\text{CH}_3)$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ).

|                                          |               |        |          |        |           |
|------------------------------------------|---------------|--------|----------|--------|-----------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNSi}$ | Calc. C 59,13 | H 9,03 | Cl 14,58 | N 5,75 | Si 11,50% |
| (243,5)                                  | Tr. „ 58,90   | „ 9,00 | „ 14,02  | „ 5,53 | „ 11,62%  |

b) A partir du pseudonitrosite de l'allylbenzyl-diméthylsilane. On additionne la suspension de 15 g de pseudonitrosite dans 200 ml d'éther anhydre à 10,5 g d'alanate de lithium dans 250 ml de ce même solvant sous un courant d'azote desséché. On porte au reflux de l'éther pendant 22 h. Après le traitement habituel l'amine est isolée sous forme de son chlorhydrate avec un rendement de 53%: F. 103–104° (Litt. [1]: 107–110°). Ce sel est identique à celui provenant de la réduction du nitroschlorure de l'allylbenzyl-diméthylsilane et à celui provenant de la réduction du benzyl-diméthylsilyl-3-propionamide [1]. – IR.: 2800–3400 ( $\nu(\text{N—H})$  de  $\text{R—NH}_3^+$ ), 1600 ( $\delta_{\text{as}}(\text{N—H})$ ), 1250 ( $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ).

|                                          |       |         |        |          |        |           |
|------------------------------------------|-------|---------|--------|----------|--------|-----------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClNSi}$ | Calc. | C 59,13 | H 9,03 | Cl 14,58 | N 5,75 | Si 11,50% |
| (243,5)                                  | Tr.   | „ 58,28 | „ 8,83 | „ 14,39  | „ 5,80 | „ 11,43%  |

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Doucet*, Thèse Sciences, Besançon 1969, CNRS AO N° 3846; *A. Doucet & R. Perrot*, Bull. Soc. chim. France 1966, 484.
- [2] *K. A. Andrianov, V. A. Odinets & A. A. Zhdanov*, J. gen. Chemistry (U. S. S. R) 29, 1473 (1959).
- [3] *H. Jolibois*, Thèse de spécialité, Besançon 1974.
- [4] *H. Jolibois, A. Doucet & R. Perrot*, Helv. 58, 1801 (1975).
- [5] *C. A. Burkhard*, US Pat. 2.756.246, 1956.
- [6] *C. Eaborn*, Organosilicon compounds', p. 98 à 103, Butterworths Scientific Publications, London 1960.
- [7] *V. Bazant, V. Chvalovsky & J. Rathousky*, 'Organosilicon Compounds', Tome 1, p. 22, Academic Press, New York 1965.
- [8] *N. Levy & C. W. Scaife*, J. chem. Soc. 1946, 1093; *N. Levy, C. W. Scaife & E. A. Wilder-Smith*, J. chem. Soc. 1948, 52; *N. Levy, H. Baldock & C. W. Scaife*, J. chem. Soc. 1949, 2627.
- [9] *H. Shechter & F. Conrad*, J. Amer. chem. Soc. 75, 5610 (1953); *H. Shechter & D. E. Ley*, Chemistry & Ind. 1955, 535.
- [10] *M. Colette & R. Perrot*, Bull. Soc. chim. France 1967, 749; *M. Colette*, Thèse Sciences, Besançon 1971.
- [11] *R. Perrot & J. Tuaillon*, Bull. Soc. chim. France 1966, 2708; *J. Tuaillon*, Thèse Sciences, Besançon 1973.
- [12] *R. J. Fessenden & M. D. Coon*, J. med. Chemistry 9, 262 (1966).
- [13] *L. Sommer & J. Rockett*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5130 (1951).
- [14] *W. Lüttke*, Z. Elektrochem. 61, 976 (1957); *P. Tarte*, Bull. Soc. chim. belges 63, 525 (1954); *B. G. Gowenlock & W. Lüttke*, Quart. Rev. 12, 321 (1958).
- [15] *A. D. Petrov & V. F. Mironov*, Bull. Acad. Sci. U. S. S. R, Div. chem. Sci. 1952, 591.
- [16] *C. W. Wittaker, F. O. Lundstrom & A. R. Merz*, Ind. Eng. Chemistry 23, 1410 (1931).
- [17] *H. Wieland*, Ann. Chem. 329, 225 (1903); 424, 75 (1921); *idem*, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2558 (1903); 54, 1770 (1921).
- [18] *D. Klamann, W. Koser, P. Weyerstahl & M. Fligge*, Chem. Ber. 98, 1831 (1965).
- [19] *E. Bamberger*, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1803 (1899),