Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Band: 119 (1996)

Artikel: La préparation des nitriles à partir des chlorures d'acide
Autor: Chaperon, André / Fernandez, Maria / Bobillier Neier, Christiane
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-89447

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

LA PRÉPARATION DES NITRILES À PARTIR DES CHLORURES D'ACIDE

ANDRÉ CHAPERON, MARIA FERNANDEZ, CHRISTIANE BOBILLIER NEIER, MARIA THERESA VILCHES et REINHARD NEIER

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel. Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Suisse.

Key-words: Synthesis of nitriles from acid chlorides, trimethyliodosilane, hexamethyldisilazane, ^{29}Si-NMR studies, mechanistic studies.

Résumé

Une nouvelle méthode pour transformer en une étape les chlorures d'acide en nitriles correspondants a été développée. Les conditions pour cette transformation utilisant le hexaméthyldisilazane et le triméthyliodosilane comme réactif ont été optimalisées. L'étude de cette transformation par RMN du ^{29}Si ont permis d'éclaircir le mécanisme.

Abstract

A novel method capable to transform acid chlorides into the corresponding nitriles has been developed. The conditions for this transformation, where hexamethyldisilazane and trimethyliodosilane are used as reagents have been optimized. ^{29}Si-NMR studies allowed to clarify some aspects of the mechanism.

Zusammenfassung

Eine neuartige Methode um Säurechloride in einer Eintopf-Reaktion in die entsprechenden Nitrile umzuwandeln ist entwickelt worden. Die Reaktionsbedingungen für diese Umwandlung, bei der Hexamethyldisilazan und Trimethyliodosilan als Reagenzien verwendet werden, wurden optimiert. ^{29}Si-NMR Studien erlaubten es den Mechanismus teilweise aufzuklären.

INTRODUCTION

Malgré les développements impressionnants des méthodes de synthèse en chimie organique, les exigences actuelles forcent les chercheurs à améliorer constamment les transformations déjà à disposition des synthéticiens. Dans ce contexte, le développement de méthodes douces et sélectives en remplacement des méthodes classiques et moins compatibles avec les conditions cadres d'aujourd'hui, est particulièrement important.

Les nitriles appartiennent aux groupes fonctionnels clefs dans la synthèse. A partir d'un groupe nitrile, des groupes aminométhyl peuvent être synthétisés par réduction; l'addition de réactifs de Gri-

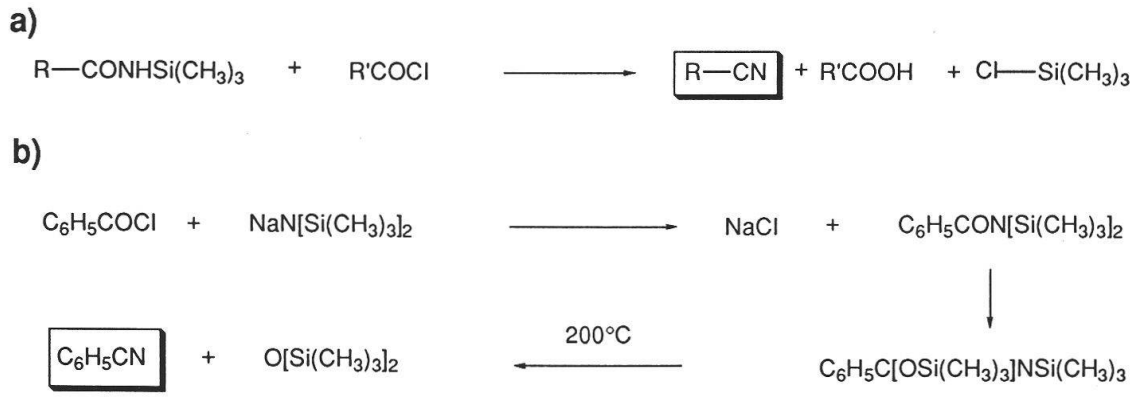
gnard permet d'obtenir des cétones par formation d'une liaison carbone-carbone; la déprotonation suivie d'une alkylation est relativement facile; finalement, l'hydrolyse partielle ou totale donne accès aux amides ou acides carboxyliques. Les groupes nitriles peuvent être introduits de différentes manières dans une molécule. Excepté le monoxyde de carbone, le cyanure et l'acide cyanhydrique sont les plus petites unités permettant d'introduire un carbone dans une molécule. Un autre avantage fondamental est le fait que les nitriles peuvent être introduits soit comme nucléophiles, soit comme électrophiles. Au vu de ces propriétés intéressantes, on tend à croire actuellement que le cyanure et l'acide cyanhydrique ont joué un rôle prépondérant dans la phase prébiotique du développement de la vie sur terre. Cette multitude de transformations a également attiré l'attention des synthéticiens.

Une méthode classique pour obtenir des nitriles utilise les acides carboxyliques comme produit de départ. La transformation en nitrile se fait en plusieurs étapes. L'acide carboxylique est d'abord transformé en chlorure d'acide en utilisant le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) ou l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$). Le chlorure d'acide est ensuite transformé en amide par traitement avec l'ammoniaque et finalement l'amide est déshydraté par traitement thermique. Les réactifs chimiques utilisés pour cette dernière transformation sont souvent agressifs et des conditions assez dures doivent être appliquées. Des réactifs chimiques souvent utilisés sont: le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) (BISHOP, 1955, REISNER & HORNING, 1963) le pentachlorure de phosphore (PCl_5) (RICHTZENHAIN & NIPPUS, 1949), l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$) (KOELSCH, 1961), le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) (GOLDSTEIN & VOEGELI, 1943, KRYNITSKY & CARHART, 1963). Dans les réactifs utilisés plus récemment pour la déshydratation des amides on peut citer: le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (RESSLER & RATZKIN, 1961), le hexaméthylcyclotrisilazane ($[HNSi(CH_3)_2]_3$) (DENNIS, 1970), le triméthylchlorosilane avec le chlorure d'acétyle ou de benzoyle (HALLENSLEBEN, 1972), le triphénylphosphine dans du CCl_4 et du THF (YAMATO & SUGASAWA, 1970), le triphénylphosphine dans du CCl_4 et $N(C_2H_5)_3$ et le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) en présence d'une base organique (LEHNERT, 1971).

Comparé avec la multitude de méthodes qui existent pour transformer en plusieurs étapes les acides carboxyliques dans le nitrile correspondant, peu de méthodes ont été publiées qui permettent d'obtenir les nitriles dans une étape. Le traitement d'acides carboxyliques aromatiques avec des sulfonamides en présence du pentachlorure de phosphore permet d'isoler les nitriles aromatiques dans des rendements qui varient entre 63 et 79 % (MILLER, 1955). Les chlorures d'acides aromatiques peuvent également être transformés en nitriles dans de bons rendements (62 - 97%) en les chauffant à 120°C avec le o-(trichlorophosphazosulfonyl)toluène (KRISANOV 1952). En chauffant le chlorure d'acide avec le chlorure (II)nitrure de phosphore ($PNCl_2$) à des températures variant entre 115 - 200°C (GRAHAM, 1973), on obtient également des nitriles, mais avec des rendements très variables (0 - 95%).

Dans le contexte de nos travaux, la méthode la plus intéressante est le traitement du chlorure d'acide avec le N-triméthylsilylamide à 100°C (HALLENSLEBEN, 1972) (fig. 1 a)). Une réaction assez semblable mais en deux étapes a été publiée par KRÜGER *et al.* (1963) (fig. 1 b)). Le chlorure d'acide benzoïque est traité avec le sodium bis(triméthylsilyl)amide pour former des intermédiaires silylés. KRÜGER *et al.* (1963) proposent la formation d'un intermédiaire bis-silylé qui, chauffé à 200°C, donne le nitrile correspondant.

Figure 1:



NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DES NITRILES

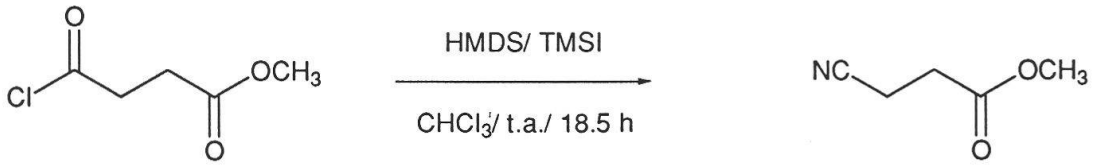
Dans le cadre de nos recherches sur la synthèse biomimétique de la porphobilinogène (PBG) (CHAPERON, 1996), nous avons étudié le comportement des silyl enol éthers substitués comme réactif dans des condensations aldoliques du type Mykaiyama (MUKAIYAMA, 1990). Le succinyl chlorure mono-méthylester traité avec un mélange d'hexaméthyldisilazane ($[H_3C]_3SiNH\ Si[CH_3]_3$) et triméthyliodosilane ($[H_3C]_3Si\text{-}I$) nous a permis d'obtenir comme produit majoritaire le mononitrile monoester (rendement de 30%) (fig. 2).

Les conditions de cette transformation, relativement douces, nous ont décidé d'étudier cette réaction plus en profondeur. Les aspects les plus intéressants de cette méthode de synthèse des nitriles sont les suivants:

- transformation simple en une étape
- température basse (= température ambiante)
- transformation compatible avec d'autres groupes fonctionnels (p.ex. avec des esters)

Pour tester notre méthode de synthèse, le chlorure de lauroyle **1** a été choisi comme substrat. Nous avons utilisé le toluène comme solvant, en gardant toutes les autres conditions de la réaction identiques à nos premiers essais. La transformation du produit de départ a permis d'isoler un mélange de trois produits dans un rendement total de 74%, composé de 35% de nitrile **2**, 11% d'imide **4** et 28% d'amide **3** (fig. 3).

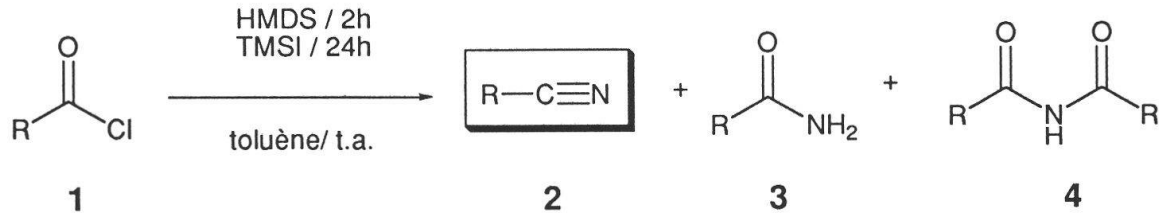
Figure 2:



Le résultat obtenu en utilisant les conditions de réaction initiales indique clairement que la première étape est la transformation du chlorure d'acide en amide silylé. Il semble de plus, que la deuxième partie de la réaction n'est pas assez sélective. Pour améliorer le rendement en nitrile, nous avons testé d'autre réactifs de déshydratation. Malheureusement, dans aucun cas, le rendement de nitrile déterminé par chromatographie en phase gazeuse n'a dépassé les 35% (fig. 4, tab. 1).

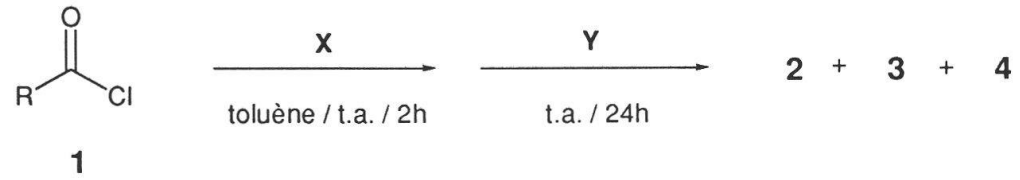
La formation de l'imide peut s'expliquer en supposant que le produit de la réaction entre le chlorure de lauroyle et le hexaméthyldisilazane, l'amide silylé, réagit avec du produit de départ non réagi. Pour supprimer cette réaction secondaire au maximum, des essais ont été entrepris avec inversion de l'ordre de l'adjonction des réactifs. En ajoutant lentement le chlorure de lauroyle au hexaméthyldisilazane, on peut éviter un excès de chlorure d'acide dans la solution (fig. 5, tab. 2). La quantité de nitrile formée n'est presque pas influencée, par contre une augmentation de la quantité d'imide formé et une diminution de la quantité d'amide formé est observée.

Figure 3:



R = $C_{11}H_{23}$

Figure 4:

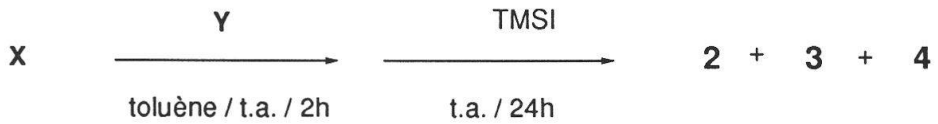


R = $C_{11}H_{23}$

Tableau 1:

X	Y	2 (%)	4 (%)	3 (%)
HMDS	TMSI	26	27	46
HMDS	p-TsCl	30	20	35
HMDS	CS_2	34	12	39
HMDS	TMSOTf	30	9	58
KMDS	TMSI	26	46	28

Figure 5:



X, Y = $H_{23}C_{11}COCl$ et HDMS

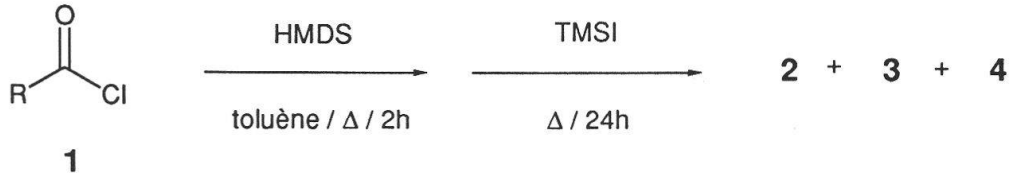
Tableau 2:

X	Y	**2** (%)	**4** (%)	**3** (%)
RCOCl	HDMS	22	20	58
HMDS	RCOCl	18	13	69

Les meilleurs résultats ont été obtenus en modifiant la température de la réaction. En augmentant la température à 100°C, on obtient un rendement satisfaisant de 82% en nitrile (fig. 6, tab. 3).

Utilisant ces conditions de réaction optimalisées, l'efficacité de notre méthode de synthèse pour transformer des chlorures d'acide en nitrile a été testée (fig. 7, tab. 4). En général, les rendements de la transformation en nitrile sont bons, voir excellents. Pour des nitriles avec un point d'ébullition bas comme le benzonitrile, le rendement déterminé par chromatographie en phase gazeuse est bon, mais la séparation du solvant (toluène) est difficile et des pertes considérables sont observées. Pour les chlorures d'acides aromatiques, les rendements sont bons si le substituant est un électron donneur et nettement plus faibles si le substituant est un électron attracteur. D'une manière générale, les chlorures d'acides aliphatiques donnent de bons rendements.

Figure 6:



R = $C_{11}H_{23}$

Tableau 3:

T°C	**2** (%)	**4** (%)	**3** (%)
t.a.	26	27	46
60	20	11	69
70	37	5	58
100	82	15	3

Figure 7:

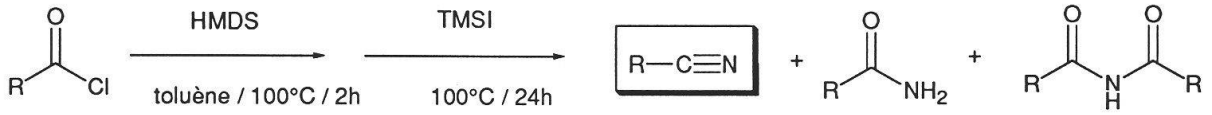


Tableau 4:

R	**nitrile** (%)	**imide** (%)	**amide** (%)
$C_{11}H_{23}$ (**1**)	82	15	3
C_6H_{11} (**5**)	59	17	0
p-$(CH_3)C$-C_6H_{10} (**6**)	76	-	-
$C_6H_5CH_2$ (**7**)	78	0	16
C_6H_5 (**8**)	83	1	8
p$(CH_3)C$-C_6H_4 (**9**)	78	-	21
p-$CH_3OC_6H_4$ (**10**)	87	-	6
p-BrC_6H_4 (**11**)	34	1	65
p-ClC_6H_4 (**12**)	43	5	52
m-ClC_6H_4 (**13**)	47	-	50
o-ClC_6H_4 (**14**)	48	-	49
p-$CH_3OOCC_6H_4$ (**15**)	48	-	52
p-$NO_2C_6H_4$ (**16**)	40	-	58

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE PAR RMN ^1H, ^{13}C ET ^{29}Si

Pour étudier plus à fond le mécanisme de notre transformation, une série de mesures RMN a été effectuée. A une solution contenant 2 équivalents de hexaméthyldisilazane dans du chloroforme deuteré ($CDCl_3$) dans un tube de 10 mm, 1 équivalent du chlorure de phénylacétyle est ajouté. La réaction est suivie par des mesures de RMN (200 MHz) du ^1H, ^{13}C et ^{29}Si. Une réaction immédiate avec la formation d'un précipité blanc en suspension est observée. Dans le spectre RMN du ^{29}Si, trois signaux sont clairement visibles à 30.7 ppm, 6.3 ppm et à 2.32 ppm (fig. 8a)). Le signal à 2.32 ppm dans le RMN du ^{29}Si correspond au hexaméthyldisilazane. Cette attribution est confirmée par les signaux trouvés dans les spectres du RMN du ^1H et du ^{13}C. Le signal à 30.7 ppm correspond au signal que l'on peut attendre pour le triméthylchlorosilane (VAN DEN BERGHE & VAN DER KELEN, 1973). Les valeurs observées dans le RMN du ^1H (0.20 ppm) et du ^{13}C (3.3 ppm) semblent confirmer cette attribution. Pour vérifier d'une manière concluante la formation du triméthylchlorosilane au cours de la réaction, nous avons procédé à une expérience de dopage (fig. 8b)). L'expérience de dopage apporte une preuve concluante de la formation du triméthylchlorosilane.

Après avoir attribué deux des trois signaux observés dans le spectre RMN du

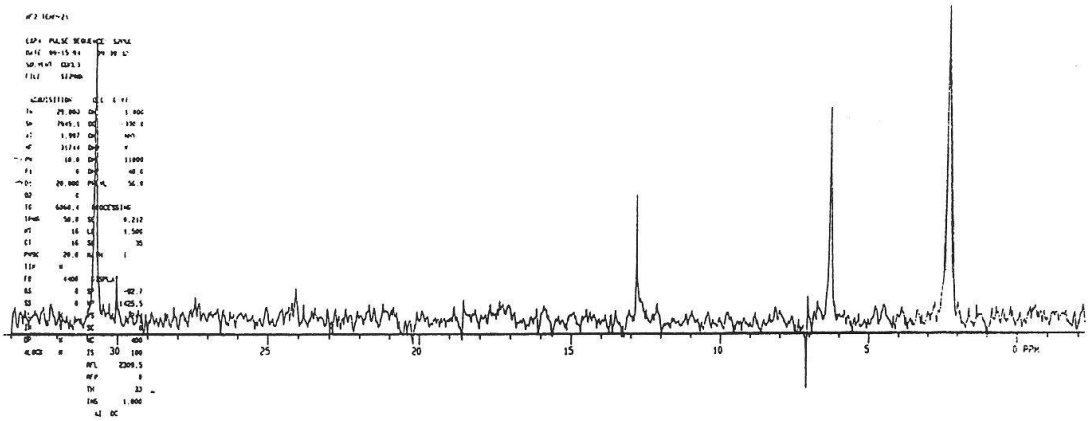


Fig. 8a: Spectre RMN du ^{29}Si avant dopage avec TMSCl

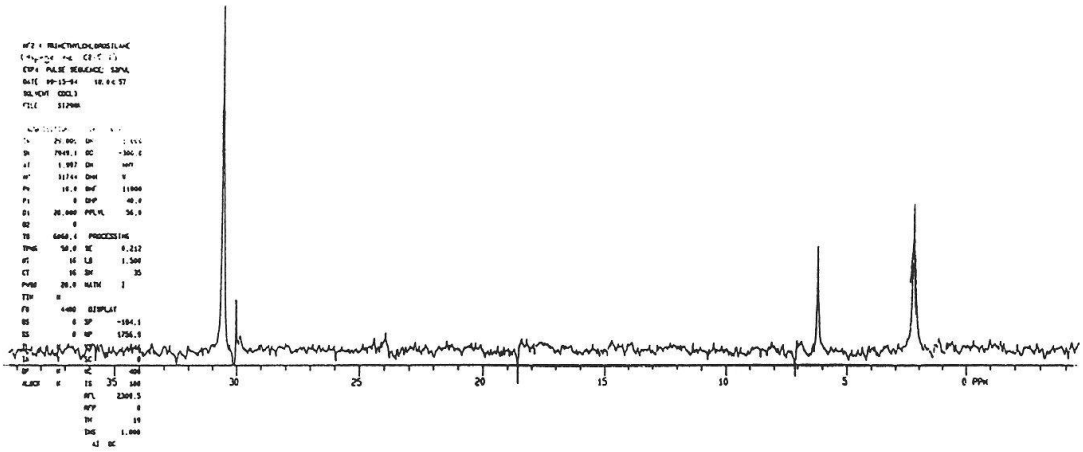


Fig. 8b: Spectre RMN du ^{29}Si après dopage avec TMSCl

^{29}Si, il fallait proposer une structure pour le composé donnant un signal à 6.3 ppm. La comparaison des spectres du mélange réactionnel avec les spectres obtenus après dopage permet d'attribuer le signal à 0.43 ppm dans le RMN du ^{1}H et celui à -0.8 ppm dans le RMN du ^{13}C à l'espèce formée pendant la réaction.

L'observation de la formation d'un équivalent du triméthylchlorosilane indique clairement que notre produit doit être une espèce monosilylée. Ceci n'est pas en accord avec l'hypothèse proposée par KRÜGER *et al.* (1963) qui supposait la formation d'un produit intermédiaire disilylé. Par contre, PUMP (1962) et PUMP & WANNAGAT (1962) avaient déjà proposé la formation d'un composé monosilylé. La structure des amides silylées a été un sujet controversé pendant les années soixante. Une publication récente (SAMPLES *et al.*, 1987) indique les valeurs de déplacement obtenues pour deux composés types: le bis(triméthylsilyl)acétamide (**17**) et le bis(triméthylsilyl)formamide (**18**). En comparant les valeurs observées pour notre intermédiaire avec les valeurs indiquées par la littérature pour les deux composés types (fig. 9, tab. 5), on constate que les valeurs observées sont plus proche d'un

groupement silylé lié à l'azote qu'à l'oxygène.

La valeur de déplacement dans le spectre du ^{13}C pour le carbone du groupe amide de notre intermédiaire est de 176.7 ppm. Cette valeur permet de proposer l'hypothèse que la structure de notre intermédiaire est un amide monosilylé sur l'azote (fig. 10).

Nous observons un seul signal, malgré le fait que deux rotamères doivent exister pour cette structure. L'observation du spectre RMN du ^{13}C dans la région des groupements silylés pour le composé bis(triméthylsilyl)acétamide à température variable montre clairement que la rotation autour de la liaison carbone azote est rapide à des températures légèrement plus hautes que la température ambiante. Ceci indique que la barrière de rotation autour des liaison carbone azote des amides est beaucoup plus basse pour les amides silylées que pour les amides alkylées.

CONCLUSIONS

Nous avons développé et optimalisé une méthode permettant de synthétiser en une étape des nitriles à partir de chlorures d'acides. L'adjonction d'un chlorure d'acide à une solution de hexaméthyldisilazane dans le toluène mène à la formation d'un amide monosilylé (fig. 11).

L'adjonction d'un réactif déshydratant comme le triméthyliodosilane à 100°C permet d'obtenir le nitrile correspondant avec un bon rendement. Le triméthyliodosilane transforme probablement l'amide monosilylé dans un dérivé disilylé sous forme d'un iminoéther. Sous l'influence du triméthyliodosilane et de la chaleur les éléments du bis(triméthylsilyle)éther sont éliminés. Les conditions de réaction optimalisées pour les chlorures d'acides aliphatiques peuvent aussi être appliquées pour la transformation des chlorures d'acides aromatiques. Les rendements obtenus sont bons pour autant que le substituant sur l'aromate soit un électron donneur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse du lauronitrile à partir du chlorure de lauroyle avec le hexaméthyldisilazane et le tetraméthyliodosilane

Dans un tricol de 100 ml, 25 ml de toluène (séché sur Na) sont introduits sous N_2. La solution est chauffée à 100°C, 4.2 ml (2 éq.) de hexaméthyldisilazane (Fluka, purum) sont ajoutés et après quelques minutes, 2.4 ml (10 mmol) de chlorure de lauroyle sont additionnés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à 70°C puis 2.7 ml (2 éq.) de tetraméthyliodosilane sont ajoutés. La solution est brassée pendant 24 h à 70°C. Le mélange est ensuite hydrolysé avec 50 ml d'une solution de $NaHCO_3$ saturée. La phase aqueuse est extraite avec trois fois 30 ml de $CHCl_3$. Les phases organiques réunies sont séchées sur $MgSO_4$. La séparation des trois produits formés par chromatographie par colonne de gel de silice (solvant: hexane/acétate d'éthyle 3 : 1, hexane/acétate d'éthyle 1 : 1 et finalement acétate d'éthyle/méthanol 9 : 1) permet d'isoler avec 35% (37%) de rendement de lauronitrile, en 3% (5%) de rendement de N-lauroyl-lauroamide et en 56% (58%) de lauroamide. Les valeurs entre parenthèses indiquent les rendements obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

Lauronitrile

CCM (hexane / acétate d'éthyle = 1 : 1) R_f = 0.68;
IR (CCl_4): 2966 s; 2732 w, 2682 w, 2247 s, 1742 s, 1707 m, 1585 w, 1549 w, 1470 s, 1378 s, 1310 m, 1202 s, 1171 s, 1119 m, 1078 w, 1011 w, 807 s, 632 s.
^{1}H-RMN ($CDCl_3$): 2.33 (t, J ≈ 7 Hz, 2H, CH_2(2)); 1.64 (m (quintuplet), J ≈ 7 Hz,

Figure 9:

17 **18**

Tableau 5:

RMN	17	18	Valeurs observées
^{1}H	$Si(CH_3)_3$: 0.45	$Si(CH_3)_3$: 0.27	$Si(CH_3)_3$: 0.43
^{13}C	CO: 161.1; $Si(CH_3)_3$: 1.33, 1.11	CO: **169.6**; $Si(CH_3)_3$: 1.5	CO: **176.7**; $Si(CH_3)_3$: -0.8
^{29}Si	16.6; -5.5	**8.23**	**6**

Figure 10:

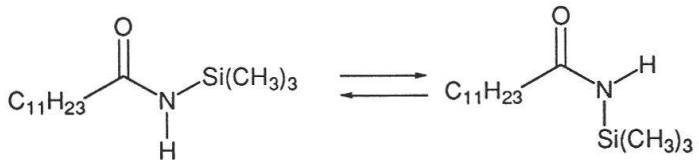
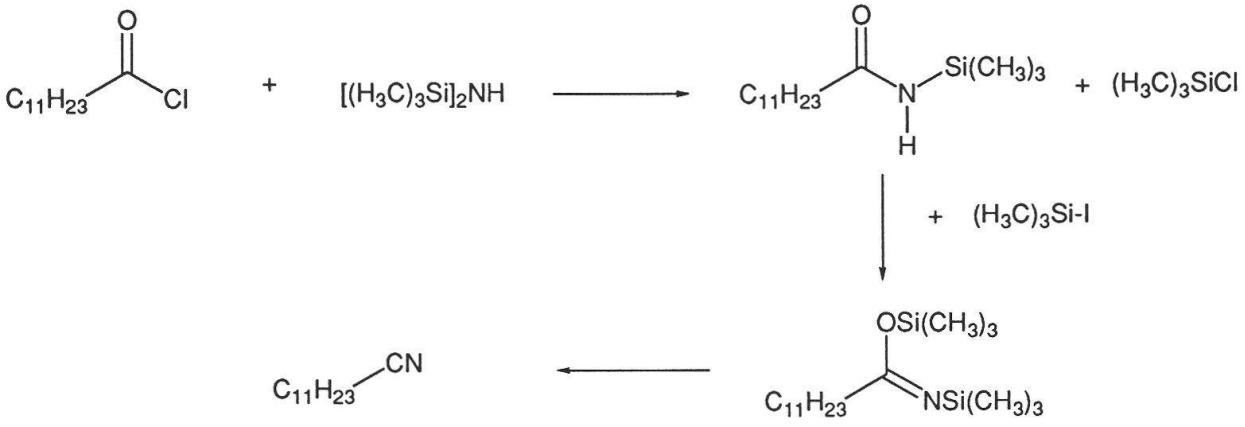


Figure 11:



2H, CH_2(3);) 1.26 (m, 16H, CH_2(4 - 11)); 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH_3(12)).
^{13}C-RMN ($CDCl_3$): 119.9 (C(1)); 31.9 (C(10)); 29.9 - 28.7 (C(4 - 9)); 25.4 (C(3)); 22.7 (C(11)); 17.1 (C(2)); 14.1 (C(12)).

N-Lauroyl- lauroamide

CCM (hexane / acétate d'éthyle = 1 : 1) Rf = 0.59;
IR (KBr): 2955 m; 2918 s, 2850 s, 2671 w, 1702 s, 1470 m, 1411 m, 1351 w, 1329 w, 1303 m, 1278 w, 1249 w, 1221 w, 1193 w, 938 w, 722 w, 686 w.
^{1}H-RMN ($CDCl_3$): 2.35 (t, J ≈ 7.4 Hz, 2H, CH_2(2)); 1.63 (m (quintuplet), J ≈ 7 Hz, 2H, CH_2(3)); 1.26 (m, 16H, CH_2(4 - 11)); 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH_3(12)).
^{13}C-RMN ($CDCl_3$): 180.5 (C(1) et C(1')); 34.1 (C(2) et C(2')); 31.9 (C(10) et C(10')); 31.8 (C(9) et C(9')); 29.6 (C(8) et C(8')); 29.5 (C(7) et C(7')); 29.4 (C(6) et C(6')); 29.3 (C(5) et C(5')); 29.1 (C(4) et C(4')); 24.7 (C(11) et C(11')); 14.1 (C(12) et C(12')).

Lauroamide

CCM (hexane / acétate d'éthyle = 1 : 1) Rf = 0.15;
IR (KBr): 2974 m; 2937 w, 1666 s, 1628 s; 1446 m, 1427 m, 1400 m, 1332 w, 1295 w, 1217 m, 1170 m, 1000 w, 969 w, 666 m.
^{1}H-RMN ($CDCl_3$): 6.20 et 5.53 (2 x s(br, 2 x 1H, NH_2); 2.20 (t, J ≈ 7 Hz, 2H, CH_2(2)); 1.61 (m (quintuplet), J ≈ 7 Hz, 2H, CH_2(3)); 1.24 (m, 16H, CH_2(4 - 11)); 0.86 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH_3(12)).
13C-RMN ($CDCl_3$): 176.2 (C(1)); 36.0 (C(2)); 31.8 (C(10)); 29.9 - 28.7 (C(4 - 9)); 25.5 (C(3)); 22.7 (C(11)); 14.1 (C(12)).
MS (EI): 200 (6, $[M + H]^+$), 199 (2, M^+), 156 (13), 128 (20), 114 (24), 86 (18), 72 (100), 43 (34).

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Fonds de l'industrie chimique et le Fonds national Suisse pour la recherche scientifique pour l'attribution d'une bourse à A.C.

BIBLIOGRAPHIE

BISHOP, W. S. & BIGGS, B. S. 1955. Hydrogenation of Dinitriles in Liquid Methylamine/Decamethylendiamine. *Org. Syn. Coll.* 3 : 584.

CHAPERON, A. 1996. Eine kurze Synthese von Porphobilinogen (PBG) - basierend auf einem biomimetischen Konzept. *Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.*

DENNIS, W. E. 1970. Nitrile Synthesis. The Dehydration to Amides by Silazanes, Chlorosilanes, Alkoxysilanes and Aminosilanes. *J. Org. Chem.* 35 : 3253.

GOLDSTEIN, H. & VOEGELI, R. 1943. Contribution à l'Etude du Nitrile et de l'Aldéhyde 3,4-Dinitrobenzoïques. *Helv. Chim. Acta* 26 : 1125.

GRAHAM, J. C. 1973. Phosphonitrilic Chloride II - Reaction with Acid Halides. *Tetrahedron Lett.* 3825

HALLENSLEBEN, M. L. 1972. Reaction of N-Trimethyl Silyl Amides with Acid Chlorides. An Easy Synthetic Route to Nitriles. *Tetrahedron Lett.* 2057.

KOELSCH, C. F. 1961. An Indone to Naphthol Ring Expansion. *J. Org. Chem.* 26 : 1003.

KRISANOV, A. V. 1952. A New Method of Converting Carboxylic Acides Chlorides into the Respective Nitriles. *Zh. Obshch. Khim.* 22 : 274.

KRÜGER, C., ROCHOW, E. G. & WANNAGAT, U., 1963. Ueber die Reaktion von Natrium-bis-tri methyl-silylamid mit Derivaten der Benzoesäure. *Chem. Ber.* 96 : 2138.

KRYNITSKY, J. A. & CARHART, H. W. 1963. Study by Light Scattering of the Effect of High Temperature on the Formation of Insolubles in Jet Fuels. *Org. Syn. Coll.* 4 : 436.

LEHNERT, W. 1955. Dressing Magnetite Ore to a High-grade Concentrate and further Working Sponge. *Tetrahedron Lett.* 1501.

MILLER, C. S. 1955. p-Nitrobenzonitrile. *Org. Syn. Coll.* 3 : 646.

MUKAIYAMA, T. 1990. Challenges in Synthetic Organic Chemistry. *Clarendon Press, Oxford.*

PUMP, J. 1962. N-Silylsubstituierte Hydroxylamine, Carbonamide und Carbodiimide. *Dissertation, Technische Hochschule, Aachen.*

PUMP, J. & WANNAGAT, U. 1962. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindun gen, 16. Mitt.: N-Silyl-carbonamide und N-Silyl-carbonamidsäureester. *Monatsh. Chem.* 93 : 352.

REISNER, D. B. & HORNING, E. C. 1963. Chloroacetonitrile. *Org. Syn. Coll. Vol.* 4 : 144.

RESSLER, C. & RATZKIN, H. 1961. Synthesis of b-Cyano-L-Alanine and c-Cyano-a-L-aminobutyric Acid, Dehydaration Products of L-Asparagine and L-Glutamine; a New Synthesis of Amino Acid Nitriles. *J. Org. Chem.* 26 : 3356.

RICHTZENHAIN, H. & NIPPUS, P. 1949. Substitutionsreaktionen mit metallorganischen Verbindungen, IV. Mitteil.: Die Grignardierung methoxylhaltiger aromatischer Nitrile. *Chem. Ber. 82 : 408.*

SAMPLES, M. S., YODER, C. H. & SCHAEFFER, C. D. 1987. The Structure of Bis(trimethylslilyl) Amides. *J. Chem. Ed.* 64 : 177.

VAN DEN BERGHE, E. V. & VAN DER KELEN, G. P. 1973. A Comerative Study of the ^{1}H, ^{29}Si and ^{119}Sn NMR Spectra of Compounds of the Type $(CH_3)nMX_{4-n}$ (n=1,2,3) where M=Si or Sn and X=Cl, Br or I. *J. Organomet. Chem.* 59 : 175.

YAMATO, S. & SUGASAWA, S. 1970. Preparation of Nitriles from Primary Amide (I). *Tetrahedron Lett.* 4383.