

54. Synthèse de (3-aminopropyl)arylsilanes, comportant un ou deux motifs hétérocycliques, fongicides potentiels

par Jean-Marc Garandeau, Jean-François Chollet et Léone Miginiac*

Laboratoire de Synthèse Organique, 40, avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex

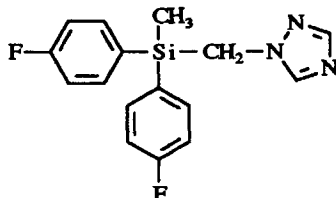
(28.X.96)

Synthesis of (3-Aminopropyl)arylsilanes, Including One or Two Heterocyclic Patterns, Potential Fungicides

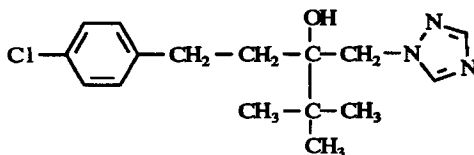
Flusilazole is an effective silylated fungicide used on a large scale for plant protection. We synthesized several flusilazole analogs and also copied the tebuconazole design, an other very efficient fungicide, which has four atoms between the aromatic group and the heterocyclic moiety. In contrast to flusilazole, we obtained dissymmetric structures around the Si-atom by using successively two different *Grignard* reagents. In another way, the 1*H*-1,2,4-triazole moiety was exchanged in several cases by other N-heterocycles such as 1*H*-imidazole, piperidine, and 2,6-dimethylmorpholine, already present in other fungicidal compounds. Finally, several compounds having two N-heterocycles of the same or different nature were prepared.

1. Introduction. – Depuis une vingtaine d'années, les dérivés du 1*H*-1,2,4-triazole représentent la classe majeure des produits fongicides utilisés en protection des plantes. Les molécules agissent en bloquant une enzyme, la C(14)-déméthylase, lors du processus de la biosynthèse de l'ergostérol, produit nécessaire à la survie des champignons [1–3]. Ces produits sont également doués de fortes propriétés systémiques ascendantes, c'est à dire qu'ils sont véhiculés dans le xylème des plantes [4]; ils sont ainsi protégés des aléas climatiques et peuvent également assurer la protection des parties en voie de croissance. Parmi les produits commerciaux récemment apparus, deux fongicides ont une structure particulière, alliée à une grande efficacité sur le terrain:

le flusilazole, qui est la seule molécule de ce type à comporter un atome de Si [5] et le tebuconazole, qui possède quatre atomes de C séparant le cycle benzénique du cycle triazolique [5][6]:

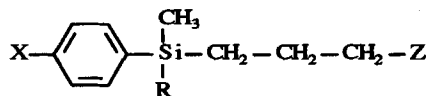


flusilazole



tebuconazole

Nous avons donc envisagé de préparer des molécules qui emprunteraient plusieurs éléments de structure à ces deux produits originaux, à savoir les composés **1a-d**, **2a-d**, **3a-d**, **4a-d**, **6a** et **7**.



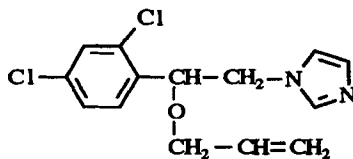
X = Cl ou F
 R = 4-Cl-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, MeCH₂CH₂,
 CH₂ = CHCH₂, Cl(CH₂)₄, HO(CH₂)₃
 Z = 1*H*-1,2,4-triazole, 1*H*-imidazole,
 pipéridine, 2,6-diméthylmorpholine

1a-d, 2a-d, 3a-d, 4a-d, 6a, 7

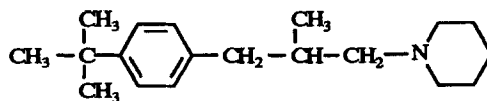
La prise en considération d'autres hétérocycles que le 1*H*-1,2,4-triazole nous a paru judicieuse pour les raisons suivantes:

a) de tels hétérocycles azotés (1*H*-imidazole, pipéridine, 2,6-diméthylmorpholine) sont présents dans d'autres structures antifongiques telles que l'imazalil, la fenpropidine et le fenpropimorphe.

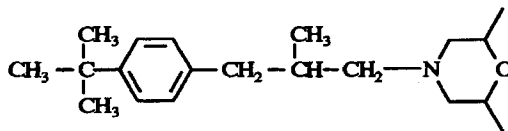
b) Bien qu'inhibant également la biosynthèse de l'ergostérol, les dérivés pipéridiniques et morpholiniques n'agissent pas au même niveau que les dérivés triazoliques (ou imidazoliques): ils interviennent au niveau d'autres enzymes, la Δ¹⁴-réductase et/ou la Δ⁸-Δ⁷ isomérase [7]. Ceci peut permettre de déjouer le phénomène de résistance aux fongicides triazoliques. En effet, ce problème est particulièrement aigu avec les triazoles, produits largement utilisés, qui interagissent à un seul niveau du processus de la biosynthèse d'ergostérol: les champignons peuvent alors muter facilement et devenir résistants au fongicide.



imazalil



fenpropidine

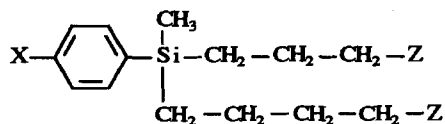
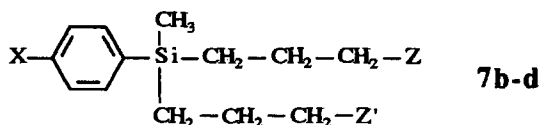


fenpropimorphe

Nous avons également envisagé la synthèse de molécules possédant deux hétérocycles Z identiques: c'est-à-dire des composés **5a-d** et **7a**, espérant renforcer l'activité des molécules monohétérocycliques correspondantes [8].

Enfin, on peut concevoir des molécules ayant dans leur structure deux entités hétérocycliques Z et Z' intervenant à des niveaux différents dans l'inhibition de la biosynthèse

des stérols, par exemple un motif 1*H*-1,2,4-triazole et un motif 2,6-diméthylmorpholine. Ces molécules pourraient exercer leur inhibition à deux niveaux et contribueraient ainsi à réduire considérablement les phénomènes de résistance. Ces considérations nous ont amenés à préparer les composés **7b–d**.

**5a-d, 7a****7b-d**

2. Résultats et discussion. – 2.1. *Synthèse par voie magnésienne de diaryl(3-chloropropyl)méthylsilanes ou d'alkylaryl(3-chloropropyl)méthylsilanes 1–6.* La matière première utilisée est le produit commercial dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane ($\text{Me-SiCl}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$). Ce dernier est généralement préparé par hydrosilylation du chlorure d'allyle à l'aide du dichlorométhylsilane, en présence d'un catalyseur; il a été peu utilisé en synthèse organométallique, si ce n'est dans quelques réactions de disubstitution symétrique avec des magnésiens saturés [9–11].

Nous avons fait réagir 1 équiv. de bromure de 4-chloro- ou 4-fluorophénylmagnésium (3 équiv. dans le cas des composés disubstitués symétriquement **1** et **2**), en solution dans Et_2O , sur le dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane en solution dans un mélange $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (*schéma 1*). Sans isoler le composé obtenu, un excès (2 équiv.) d'un second magnésien RMgX en solution dans Et_2O a été ajouté au mélange.

Ainsi, plusieurs dérivés silylés **1–6** disubstitués de façon symétrique ou dissymétrique ont pu être préparés (*tableau 1*). Les composés **1** et **2** substitués symétriquement, nécessitant une étape de moins pour leur préparation, sont obtenus avec de meilleurs rendements. Le composé dissymétrique **6** est obtenu avec le rendement le plus faible (31 %) en raison de l'étape supplémentaire de blocage de la fonction alcool du 3-chloropropanol.

2.2. *Greffage d'un hétérocycle azoté sur les composés 1–6.* Dans le cas des hétérocycles polyazotés à cinq chaînons, la réaction a nécessité l'utilisation du dérivé sodique de l'hétérocycle que l'on a fait réagir sur le dérivé chloré au sein du DMF anhydre à reflux, à raison de 1,2 équiv./équiv (*schéma 2*). Nous avons obtenu avec de bons rendements les composés triazoliques et imidazoliques **1a, b**, **2a, b**, **3a, b**, **4a** et **6a**. Il est à noter que lors de la réaction entre le substrat allylique **4** et le dérivé sodique de l'imidazole (qui paraît moins réactif en substitution que celui de 1,2,4-triazole), le produit attendu **4b** n'a été obtenu, vraisemblablement par suite de réactions secondaires avec le groupe allylique.

Dans le cas de dérivés hétérocycliques à six chaînons, la réaction a été effectuée à 90–100° au sein du toluène en utilisant un large excès (3 équiv.) de dérivé azoté non-métallé (*schéma 3*).

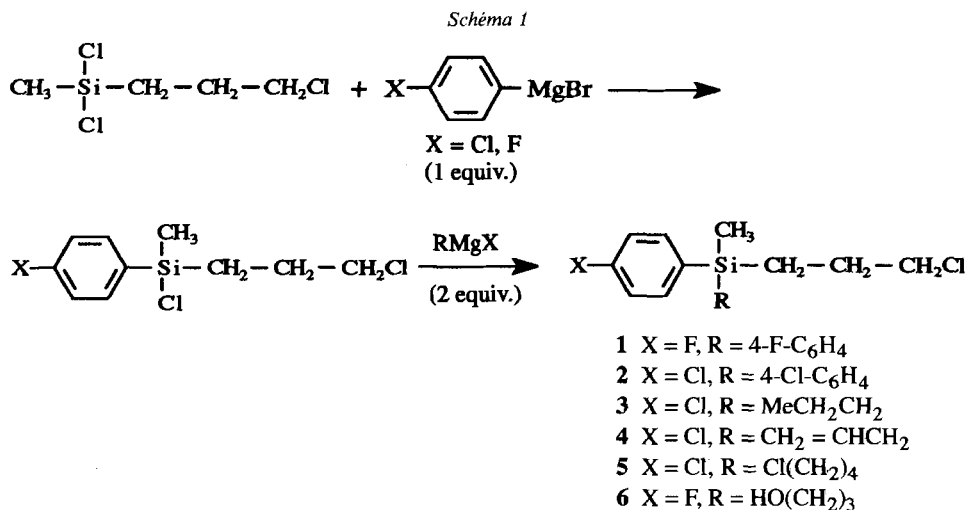
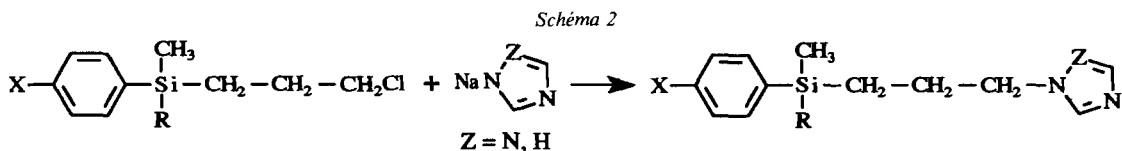


Tableau 1. Action d'organomagnésiens sur le dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane. (v. schéma 1)

4-X-C ₆ H ₄ -MgBr X	RMgBr R	Produit obtenu	Rdt. [%]
F	4-F-C ₆ H ₄	1	55
Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	2	52
Cl	MeCH ₂ CH ₂	3	49
Cl	CH ₂ =CHCH ₂	4	36
Cl	Cl(CH ₂) ₄	5	34
F	ClMgO(CH ₂) ₃ ^{a)}	6	31

^{a)} RMgCl au lieu de RMgBr.



- 1 X = F, R = 4-F-C₆H₄
- 2 X = Cl, R = 4-Cl-C₆H₄
- 3 X = Cl, R = MeCH₂CH₂
- 4 X = Cl, R = CH₂=CHCH₂
- 6 X = F, R = HO(CH₂)₃

- 1a X = F, R = 4-F-C₆H₄, Z = N (97%)
- b X = F, R = 4-F-C₆H₄, Z = CH (52%)
- 2a X = Cl, R = 4-Cl-C₆H₄, Z = N (95%)
- b X = Cl, R = 4-Cl-C₆H₄, Z = CH (38%)
- 3a X = Cl, R = MeCH₂CH₂, Z = N (89%)
- b X = Cl, R = MeCH₂CH₂, Z = CH (83%)
- 4a X = Cl, R = CH₂=CHCH₂, Z = N (92%)
- b X = Cl, R = CH₂=CHCH₂, Z = CH (mélange)
- 6a X = F, R = HO(CH₂)₃, Z = N (79%)
- 7 X = F, R = Cl(CH₂)₃, Z = N
(80%, à partir de 6a et SOCl₂/CHCl₃)

Schéma 3



1 X = F, R = 4-F-C₆H₄

2 X = Cl, R = 4-Cl-C₆H₄

3 X = Cl, R = MeCH₂CH₂

4 X = Cl, R = CH₂ = CHCH₂

1c X = F, R = 4-F-C₆H₄, N\square = pipéridin-1-yle (89%)

d X = F, R = 4-F-C₆H₄, N\square = 2,6-diméthylmorpholin-4-yle (64%)

2c X = Cl, R = 4-Cl-C₆H₄, N\square = pipéridin-1-yle (96%)

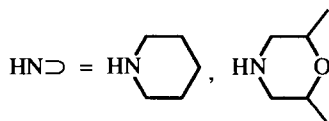
d X = Cl, R = 4-Cl-C₆H₄, N\square = 2,6-diméthylmorpholin-4-yle (96%)

3c X = Cl, R = MeCH₂CH₂, N\square = pipéridin-1-yle (89%)

d X = Cl, R = MeCH₂CH₂, N\square = 2,6-diméthylmorpholin-4-yle (99%)

4c X = Cl, R = CH₂ = CHCH₂, N\square = pipéridin-1-yle (94%)

d X = Cl, R = CH₂ = CHCH₂, N\square = 2,6-diméthylmorpholin-4-yle (92%)



Nous avons ainsi obtenu avec des rendements pratiquement toujours supérieurs à 90 %, les composés pipéridiniques et morpholiniques **1c, d, 2c, d, 3c, d** et **4c, d**.

2.3. *Préparation des dérivés comportant deux groupes hétérocycliques.* Le greffage de deux hétérocycles identiques sur le dérivé dihalogéné **5** est réalisé en utilisant, soit 2,4 équiv. d'hétérocycle métallé (cas du triazole et de l'imidazole; **5a, b**), soit 6 équiv. d'amine cyclique (cas de la pipéridine et de la 2,6-diméthylmorpholine; **5c, d**); les rendements varient de 79 à 96 % (tableau 2).

Le composé chloré **7**, préparé par transformation du produit **6a** (v. schéma 2) peut être substitué par chacun des hétérocycles envisagés dans ce travail, selon les modes opératoires vus dans le chap. 2.2.

Il est ainsi possible d'obtenir avec de bons rendements (tableau 2) un autre produit à deux hétérocycles identiques (**7a**) et plusieurs produits à deux hétérocycles différents (**7b–d**).

3. Conclusion. – Nous avons ainsi mis au point la préparation de séries cohérentes de composés silylés, fongicides potentiels, qui sont des produits nouveaux. Les principales originalités de ce travail sont:

a) l'introduction d'un atome de Si, ce qui contribue à élargir une gamme de produits initiée par le flusilazole;

b) la dissymétrisation de la substitution par rapport au flusilazole, ce qui permet d'introduire d'autres groupes saturés ou insaturés, polaires ou apolaires;

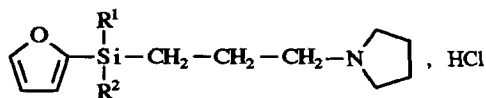
c) la stratégie générale développée, qui permet l'introduction d'autres hétérocycles que le 1*H*-1,2,4-triazole, à savoir les motifs imidazole, pipéridine et 2,6-diméthylmorpholine;

d) la présence sur certaines des molécules de deux hétérocycles de même nature ou de nature différente; dans ce dernier cas, aucun exemple n'existe, à notre connaissance.

Tableau 2. Synthèse de silanes fonctionnels comportant deux groupes Het-alkyl (hétérocycles identiques ou différents)

Silane	Réactif	Produit obtenu	Rdt %
5			85
5			79
5			85
5			96
7			81
7			80
7			75
7			82

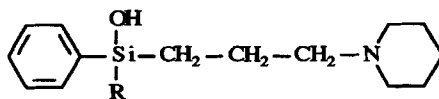
Outre les propriétés fongicides, d'autres propriétés doivent être également recherchées: en effet il faut noter que quelques composés de structure voisine se sont montrés biologiquement actifs comme psychotropes, à savoir des (2-furyl)(aminoalkyl)silanes [12] et des silanols [13].



R¹ = alkyle, 2-furyle

R² = alkyle

(aminoalkyl)(2-furyl)silanes



R = alkyle, phényle
silanols

Enfin, les premiers résultats des tests biologiques d'activité pesticide et de systémie effectués sur ces analogues du flusilazole sont intéressants et feront l'objet d'une publication ultérieure.

Partie expérimentale

1. *Généralités.* Chromatographie sur colonne: gel de silice *Merck 60* (230–400 mesh ASTM). CCM: *MN Sil 6-25 UV 254*. Distillation: «Kugelrohr» *Büchi GKR-51*. IR: *Beckman IR 4240*, *w* = faible, *m* = moyen, *s* = fort, *vw* = très faible *etc.* RMN: *Jeol EX90* à 89,5 (¹H) ou à 22,5 MHz (¹³C); δ en ppm, *J* en Hz.

2. *Action d'organomagnésiens sur le dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane (tableau 1).* 2.1. *Cas des dérivés symétriques* [14].

Les magnésiens de 1-bromo-4-fluorobenzène ou 1-bromo-4-chlorobenzène sont préparés à partir de 0,375 mol de bromure, 0,39 mol (9,4 g) de Mg et 150 ml de Et₂O anh. La réaction est initiée en recouvrant le Mg de Et₂O et de quelques cristaux (ou gouttes) de bromure. Après démarrage de la réaction, le bromure en soln. dans le Et₂O est ajouté à 10–15° et l'agitation est maintenue à temp. amb. pendant 2 h après la fin de l'addition (Rdt. évalué à 80–85%).

Le magnésien préparé ainsi en soln. dans Et₂O est ajouté rapidement à une soln. de 0,1 mol de dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane dans 200 ml de Et₂O/THF 3:4. Le mélange est porté au reflux durant 8 h. Après refroidissement, hydrolyse par 200 ml de HCl 0.2M et extraction par 3 × 75 ml de Et₂O, les phases org. réunies sont séchées (MgSO₄) et évaporées. Le produit brut obtenu est ensuite purifié par distillation sous vide («Kugelrohr»).

(3-Chloropropyl)bis(4-fluorophényl)méthylsilane (1): Rendement 55%. Huile. P.e. 143°/0,1 Torr. IR (NaCl): 3090_w, 1590_s, 1500_s, 825_s (C₆H₄); 2960_w, 2930_{vw}, 2910_{vw}, 2880_{vw} (CH₂, Me); 1440_w, 1105_s (SiC₆H₄); 1235_s, 910_w, 710_{vw} (MeSi) [15], 730_m (CH₂Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,57 (*s*, Me); 1,00–1,35 (*m*, CH₂Si); 1,56–2,09 (*m*, CH₂CH₂Si); 3,52 (*t*, *J* = 6,7, CH₂Cl); 7,10 (*dd*, *J*_{AB} = 8,6, *J*(F,H_o) = 8,7, 4H arom.); 7,55 (*dd*, *J*_{AB} = 8,6, *J*(F,H_m) = 6,3, 4H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –3,8 (Me); 12,8 (CH₂Si); 28,6 (CH₂CH₂Si); 48,7 (CH₂Cl); 116,2 (*d*, ²*J*(C,F) = 20,2, C_m); 133,4 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 137,7 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 165,1 (*d*, ¹*J*(C,F) = 247,8, C_p).

Bis(4-chlorophényl)(3-chloropropyl)méthylsilane (2): Rendement 52%. Huile. P.e. 200°/0,1 Torr. IR (NaCl): 3080_{vw}, 1580_s, 1490_s, 805_s (C₆H₄); 2960_m, 2940_{vw}, 2920_{vw}, 2890_{vw} (CH₂, Me); 1445_w, 1085_s (SiC₆H₄); 1260_s, 910_w, 720_w (MeSi); 745_s (CH₂Cl). RMN-¹H (CDCl₃): 0,53 (*s*, Me); 1,10–1,45 (*m*, CH₂Si); 1,69–2,10 (*m*, CH₂CH₂Si); 3,58 (*t*, *J* = 6,5, CH₂Cl); 7,30, 7,38 (*dd*, *J*_{AB} = 8,5, 8H arom.). RMN-¹³C (CDCl₃): –4,5 (Me); 11,6 (CH₂Si); 27,3 (CH₂CH₂Si); 47,4 (CH₂Cl); 128,3 (C_m); 135,6 (C_o); 134,3, 135,9 (C_{ipso}, C_p).

2.2. *Cas des dérivés dissymétriques.* Le magnésien arylique (0,1 mol) issu du 1-bromo-4-chlorobenzène (ou du 1-bromo-4-fluorobenzène) est préparé comme décrit précédemment.

Un deuxième magnésien est synthétisé dans le même temps: *a*) Le magnésien du 1-bromopropane est préparé à 10° de façon classique à partir de 0,25 mol (30,8 g) de bromure, 0,28 mol (6,8 g) de Mg et 125 ml de Et₂O anh. (Rdt. évalué à 80–85%) [16]. *b*) Le magnésien du 3-bromoprop-1-ène est préparé à 5° sous forte agitation à partir de 0,25 mol (30,3 g) de bromure, 0,5 mol (12,2 g) de Mg et 250 ml de Et₂O [17]. *c*) Le magnésien du 1-bromo-4-chlorobutane est préparé à –15° de façon classique à partir de 0,25 mol (42,9 g) de bromure, 0,25 mol (6,1 g) Mg et 220 ml de THF [18]. *d*) La fonction alcool du 3-chloropropan-1-ol (0,25 mol, 23,2 g) est bloquée en faisant l'alcoolate magnésien [19]. Le magnésien du chloroalcoolate est ensuite réalisé en introduisant 0,37 mol (9,0 g) de Mg dans le mélange à –20°. Après retour à temp. amb., le mélange est porté au reflux, puis du 1,2-dibromoéthane (0,04 mol) est ajouté en 4 portions à 2 h d'intervalle. Le chauffage est ensuite maintenu à 40–45° durant 15 h.

Le magnésien arylique et le deuxième magnésien préparés sont ensuite condensés sur le dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane de la façon suivante: A 0,1 mol (19,2 g) de dichloro(3-chloropropyl)méthylsilane en sol. dans 200 ml de Et₂O/THF 3:4, 0,1 mol du magnésien arylique est ajoutée rapidement. Le milieu est ensuite chauffé 8 h au reflux. Après retour à temp. amb. 0,2 mol du deuxième magnésien (*v a*) à *d*) est ajoutée en 5 min au mélange. Celui-ci est porté au reflux par la suite durant 15 h. Après refroidissement et hydrolyse avec HCl 0,2M, la phase aqueuse est extraite par 3 × 75 ml de Et₂O et la phase org. réunie séchée (MgSO₄) et évaporée. Le produit brut obtenu est ensuite purifié par distillation sous vide ('Kugelrohr').

(4-Chlorophényl)(3-chloropropyl)méthylpropylsilane (3): Rendement 49%. Huile. P.e. 125°/0,1 Torr. IR (NaCl): 3080vw, 1580m, 1490m, 815s (C₆H₄); 2960m, 2930w, 2880w (CH₂, Me); 1445vw, 1090s (SiC₆H₄); 1260m, 910vw, 720vw (MeSi), 745m (CH₂Cl). RMN-¹H (CDCl₃): 0,26 (s, MeSi); 0,45–1,11 (m, 7H, 2 CH₂Si, (Me(CH₂)₂)); 1,11–1,96 (m, 2 CH₂CH₂Si); 3,45 (t, J = 6,8, CH₂Cl); 7,32, 7,40 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.) RMN-¹³C (CDCl₃): –5,3 (MeSi); 11,9, 16,6 (CH₂Si); 17,2 (MeCH₂CH₂); 18,2 (Me(CH₂)₂); 27,5 (CH₂CH₂Cl); 47,8 (CH₂Cl); 128,1 (C_m); 135,1 (C_o); 135,3, 136,1 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorophényl)(3-chloropropyl)méthyl(prop-2-én-1-yl)silane (4): Rendement 36%. Huile. P.e. 135°/0,1 Torr. IR (NaCl): 3070w, 1580m, 1485m, 810s (C₆H₄); 3020vw, 1630m, 995w, 900m (CH=CH₂); 2950m, 2930vw, 2880vw (CH₂, Me); 1440w, 1085s (SiC₆H₄); 1260m, 900m, 720vw (MeSi); 740m, (CH₂Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,30 (s, Me); 0,71–1,09 (m, CH₂CH₂Si); 1,50–1,95 (m, CH₂CH₂Si, CH₂=CHCH₂); 3,48 (t, J = 6,8, CH₂Cl); 4,65–5,05 (m, CH₂=CHCH₂); 5,42–6,04 (m, CH₂=CHCH₂); 7,35, 7,50 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.) RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –5,0 (Me); 12,1 (CH₂CH₂Si); 22,6 (CH₂=CHCH₂); 28,4 (CH₂CH₂Cl); 48,6 (CH₂Cl); 114,8 (CH₂=CHCH₂); 129,1 (C_m); 135,0 (CH₂=CHCH₂); 136,5 (C_o); 136,3, 136,6 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorobutyl)(4-chlorophényl)(3-chloropropyl)méthylsilane (5): Rendement 34%. Huile. P.e. 175°/0,1 Torr. IR (NaCl): 3070vw, 1575m, 1485m, 800s (C₆H₄); 2950m, 2930m, 2870m (CH₂, Me); 1440w, 1080s (SiC₆H₄); 1255m, 905w, 720w (MeSi); 740m, (CH₂Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,31 (s, Me); 0,50–1,20 (m, 2 CH₂Si); 1,32–2,20 (m, 2 CH₂CH₂Si, CH₂CH₂Cl); 3,50 (t, J = 6,8, CH₂Cl); 3,53 (t, J = 6,4, CH₂Cl); 7,37, 7,51 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.) RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,7 (Me); 12,5, 13,9 (CH₂); 21,9, 28,5 (CH₂CH₂Si); 37,1 (Si(CH₂)₂CH₂CH₂Cl); 45,4, 48,7 (CH₂Cl); 128,1 (C_m); 136,5 (C_o); 136,1, 137,2 (C_{ipso}, C_p).

(3-Chloropropyl)(4-fluorophényl)(3-hydroxypropyl)méthylsilane (6): Rendement 31%. Huile. P.e. 135°/0,1 Torr. IR (NaCl): 3350s (large), 1050m (OH); 3060vw, 1585s, 1495m, 810s (C₆H₄); 2950s, 2930s, 2870s (CH₂, Me); 1435s (SiC₆H₄); 1230m, 905vw (MeSi); 750m (CH₂Cl). RMN-¹H (CDCl₃): 0,28 (s, Me); 0,50–1,11 (m, 2 CH₂Si); 1,25–1,95 (m, CH₂CH₂Si); 2,78 (s, OH); 3,45 (d, J = 6,7, CH₂Cl); 3,51 (d, J = 6,7, CH₂OH); 7,04 (dd, J_{AB} = 8,6, J(H_a,F) = 8,7, 2 H arom.); 7,46 (dd, J_{AB} = 8,6, J(H_m,F) = 6,4, 2 H arom.). RMN-¹³C (CDCl₃): –5,5 (Me); 9,5, 11,6 (CH₂Si); 26,6, 27,2 (CH₂CH₂Si); 47,6 (CH₂Cl); 64,9 (CH₂OH); 114,8 (d, ²J(C,F) = 20,1, C_m); 132,5 (d, ⁴J(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 135,4 (d, ³J(C,F) = 7,4, C_o); 162,5 (d, ¹J(C,F) = 248,5, C_p).

3. Composés à un hétérocycle azoté. 3.1. Cas du 1H-1,2,4-triazole et du 1H-imidazole. Le greffage selon [20] du 1H-1,2,4-triazole sur 3 est un cas typique: A une soln. de 0,012 mol (0,83 g) de 1H-1,2,4-triazole dans le DMF anh. (27 ml), on ajoute 0,012 mol de NaOMe (2,3 ml de soln. à 30% dans le MeOH). Après 4 h de contact, 0,01 mol (2,75 g) de 3 et 0,002 mol (0,29 g) de NaI dans le DMF anh. (27 ml) sont ajoutées. Après 20 h de reflux puis refroidissement à temp. amb., 100 ml de H₂O et 100 ml de AcOEt sont ajoutés. La phase aq. est extraite par 3 × 30 ml de AcOEt. La phase org. réunie est lavée par 50 ml de H₂O puis séchée (MgSO₄) et évaporée. Les impuretés sont éliminées par évaporation-piégeage en chauffant à l'aide d'un bain d'huile à 130°/0,1 Tor (élimination du DMF et du 1H-1,2,4-triazole en excès): 3a. Les composés 1a, b, 2a, b, 3b, 4a et 6a sont obtenus en suivant le même mode opératoire.

(4-Chlorophényl)(méthyl)(propyl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (3a): Rendement 89%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1575m, 1505m, 1485m, 810s (C₆H₄); 2950s, 2930m, 2870m (CH₂, Me); 1445w, 1080s (SiC₆H₄); 1255m, 915vw, 710vw (MeSi); 1350w (triaz.) [21]. RMN-¹H (CDCl₃): 0,25 (s, MeSi); 0,18–2,13 (m, CH₂(CH₂)₂Si, Me(CH₂)₂Si); 4,08 (t, J = 6,8, CH₂N); 7,00–7,70 (m, 4 H arom.); 7,90 (s, H–C(3')); 8,00 (s, H–C(5')) [21]. RMN-¹³C (CDCl₃): –5,8 (MeSi); 10,7, 16,8 (2 CH₂Si, MeCH₂CH₂); 17,9 (MeCH₂CH₂); 24,1 (CH₂CH₂N); 51,9 (CH₂N); 127,7 (C_m); 134,7 (C_o); 134,9, 135,5 (C_{ipso}, C_p); 142,6, 151,4 (C(3'), C(5')).

Bis(4-fluorophényl)(méthyl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (1a): Rendement 97%. Huile. IR (NaCl): 3060vw, 1590s, 1500s, 1460vw, 820s (C₆H₄); 2950w, 2900vw, 2890vw (CH₂, Me); 1440w, 1105s (SiC₆H₄); 1230m, 915vw, 705vw (MeSi); 1350w (triaz.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,57 (s, Me); 0,88–1,30 (m, CH₂Si); 1,61–2,18 (m, CH₂CH₂Si); 4,24 (t, *J* = 6,8, CH₂N); 7,14 (dd, *J*_{AB} = 8,7, *J*(H_o,F) = 8,7, 4H arom.); 7,56 (dd, *J*_{AB} = 8,7, *J*(H_m,F) = 6,3, 4H arom.); 7,88 (s, H–C(3')); 8,31 (s, H–C(5')). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –3,9 (Me); 12,0 (SiCH₂); 25,7 (CH₂CH₂Si); 52,9 (CH₂N); 116,3 (d, ²*J*(C,F) = 20,1, C_m); 133,6 (d, ⁴*J*(C,F) = 3,4, C_{ipso}); 137,8, (d, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 144,8, 152,8 (C(3'), C(5')); 165,2 (d, ¹*J*(C,F) = 247,1, C_p).

Bis(4-fluorophényl)[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]méthylsilane (1b): Purification par chromatographie sur colonne (AcOEt/acétone/MeOH 80:15:5): Rendement 52%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1590s, 1500s, 825s (C₆H₄); 2960w, 2940w, 2890w (CH₂, Me); 1450w, 1110s (SiC₆H₄); 1235m, 910vw, 710vw (MeSi); 1369w, 1340w (imid.) [21]. RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,56 (s, Me); 0,84–1,32 (m, CH₂Si); 1,55–2,20 (m, CH₂CH₂Si); 4,00 (t, *J* = 6,9, CH₂N); 6,80–7,73 (m, 8 H arom., H–C(2'), H–C(4'), H–C(5')) [21]. RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,0 (Me); 11,7 (CH₂Si); 26,4 (CH₂CH₂Si); 52,2 (CH₂N); 116,2 (d, ²*J*(C,F) = 19,5, C_m); 133,5 (d, ⁴*J*(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 137,8 (d, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 123,4, 128,8, 137,0 (C(2'), C(4'), C(5')) [21]; 165,1 (d, ¹*J*(C,F) = 247,0, C_p).

Bis(4-chlorophényl)(méthyl)3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propylsilane (2a): Rendement 95%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1575s, 1480s, 805s (C₆H₄); 2940w, 2890vw, 2870vw (CH₂, Me); 1435w, 1080s (SiC₆H₄); 1250m, 915w, 710vw (MeSi); 1350w (triaz.). RMN-¹H (CDCl₃): 0,53 (s, Me); 0,76–1,08 (m, CH₂Si); 1,66–2,17 (m, CH₂CH₂Si); 4,13 (t, *J* = 6,8, CH₂N); 7,20–7,65 (m, 8 H arom.); 7,92 (s, H–C(3')); 7,99 (s, H–C(5')). RMN-¹³C (CDCl₃): –4,7 (Me); 11,0 (CH₂Si); 24,4 (CH₂CH₂Si); 52,1 (CH₂N); 128,3 (C_m); 135,6 (C_o); 133,9, 136,1 (C_{ipso}, C_p); 142,8, 152,0 (C(3'), C(5')).

Bis(4-chlorophényl)[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]méthylsilane (2b): Purification par chromatographie sur colonne (AcOEt/acétone/MeOH 80:15:5): Rendement 38%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1575s, 1480s, 810s (C₆H₄); 2960m, 2930m, 2880m (CH₂, Me); 1445w, 1080s (SiC₆H₄); 1255m, 905m, 710vw (MeSi); 1260w, 1240w (imid.). RMN-¹H (CDCl₃): 0,58 (s, Me); 0,80–1,42 (m, CH₂Si); 1,68–2,23 (m, CH₂CH₂Si); 4,21 (t, *J* = 7,2, CH₂N); 7,08–7,81 (m, 8 H arom., H–C(2'), H–C(4'), H–C(5')). RMN-¹³C (CDCl₃): –5,3 (Me); 10,8 (CH₂Si); 25,0 (CH₂CH₂Si); 52,7 (CH₂N); 128,6 (C_m); 120,6, 121,6, 133,9 (C(2'), C(4'), C(5')); 135,7 (C_o); 133,6, 135,7 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorophényl)[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl](méthyl)propylsilane (3b): Rendement 83%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1580m, 1505m, 1475m, 810s (C₆H₄); 2970m, 2930m, 2870m (CH₂, Me); 1445vw, 1080s (SiC₆H₄); 1255m, 905m, 710vw (Me-Si); 1360w, 1335w (imid.) RMN-¹H (CDCl₃): 0,10–2,10 (m, MeSi, CH₂(CH₂)₂Si, Me(CH₂)₂Si); 3,75 (t, *J* = 7,0, CH₂N); 6,00–7,75 (m, 4 H arom., H–C(2'), H–C(4'), H–C(5')). RMN-¹³C (CDCl₃): –6,2 (MeSi); 10,2, 15,6, 16,4 (2 CH₂Si, Me(CH₂)₂); 17,5 (MeCH₂CH₂); 25,0 (CH₂CH₂N); 48,9 (CH₂N); 127,3 (C_m); 134,3 (C_o); 134,5, 135,1 (C_{ipso}, C_p); 118,0, 128,4, 136,3 (C(2'), C(4'), C(5')).

(4-Chlorophényl)(méthyl)(prop-2-én-1-yl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (4a): Rendement 92%. Huile. IR (NaCl): 3080vw, 1575w, 1505w, 1485s, 810m (C₆H₄); 3020vw, 1630w, 995w, 900w (CH=CH₂); 2970w, 2950w, 2930w, 2880w (CH₂, Me); 1440vw, 1080m, (SiC₆H₄); 1255m, 930vw, 720vw (MeSi); 1350vw (triaz.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,28 (s, Me); 0,60–1,02 (m, CH₂CH₂Si); 1,47–2,15 (m, CH₂CH₂Si CH₂=CHCH₂); 4,17 (t, *J* = 6,9, CH₂N); 4,63–5,03 (m, CH₂=CHCH₂); 5,42–6,05 (m, CH₂=CHCH₂); 7,36, 7,49 (2d, *J*_{AB} = 8,5, 4H arom.); 7,87 (s, H–C(3')); 8,26 (s, H–C(5')). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –5,2 (Me); 11,1 (CH₂CH₂Si); 22,3 (CH₂=CHCH₂); 25,2 (CH₂CH₂N); 52,7 (CH₂N); 114,6 (CH₂=CHCH₂); 134,8 (CH₂=CHCH₂); 128,9 (C_m); 136,4 (C_o); 136,2, 136,4 (C_{ipso}, C_p); 144,4, 152,4 (C(3'), C(5')).

(4-Fluorophényl)(3-hydroxypropyl)(méthyl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (6a): Rendement 79%. Huile. IR (NaCl): 3380m (large), 1055m (OH); 3060vw, 1590s, 1500s, 810vw (C₆H₄); 2940m, 2880m (CH₂, Me); 1440vw, 1105m, (SiC₆H₄); 1235m, 920vw, 720vw (MeSi); 1355vw (triaz.). RMN-¹H (CDCl₃): 0,10 (s, Me); 0,27–0,85 (m, 2 CH₂Si); 1,00–1,93 (m, 2 CH₂CH₂); 3,00–3,70 (m, 3H, CH₂OH dont 3,41, t, *J* = 6,5, CH₂OH); 3,94 (t, *J* = 6,8, CH₂N); 7,08 (dd, *J*_{AB} = 8,5, *J*(H_o,F) = 8,7, 2 H arom.); 7,51 (dd, *J*_{AB} = 8,5, *J*(H_m,F) = 6,3, 2 H arom.); 7,73 (s, H–C(3')); 7,89 (s, H–C(5')). RMN-¹³C (CDCl₃): –5,9 (Me); 9,2, 10,5 (CH₂Si); 23,9, 26,3 (CH₂CH₂Si); 51,8 (CH₂N); 64,1 (CH₂OH); 114,5 (d, ²*J*(C,F) = 20,1, C_m); 132,1 (d, ⁴*J*(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 135,1 (d, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 142,5, 151,0 (C(3'), C(5')); 163,1 (d, ¹*J*(C,F) = 247,8, C_p).

(3-Chloropropyl)(4-fluorophényl)(méthyl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (7): Un mélange de 0,003 mol (0,92 g) de **6a**, 0,015 mol (1,10 g, 1,2 ml) de pyridine et 10 ml de CHCl₃ anh. est refroidi à 0°. Une soln. de 0,015 mol (1,78 g, 1,1 ml) de chlorure de thionyle dans 10 ml de CHCl₃ anh. est ajoutée goutte à goutte. L'addition terminée, le mélange est porté au reflux durant 24 h. Après retour à temp. amb. le mélange est évaporé (15 Torr); les gaz restants sont éliminés en reprenant par 50 ml de CH₂Cl₂ anh. puis en évaporant celui-ci. L'opération est renouvelée une fois. Le mélange est alors repris par 60 ml de CH₂Cl₂, lavé par 25 ml de HCl 2M puis par 3 × 25 ml de H₂O. La phase org. est séchée (MgSO₄) et évaporée. Rendement 80%. Huile. IR (NaCl): 3060vw, 1590s, 1500s, 825s

(C₆H₄); 2950m, 2930vw, 2880w (CH₂, Me); 1435w, 1105s, (SiC₆H₄); 1230m, 910vw, 715vw (MeSi); 1350w (triaz.); 745m (CH₂Cl). RMN-¹H (CDCl₃): 0,29 (s, Me); 0,15–1,05 (m, 2 CH₂Si); 1,40–2,10 (m, 2 CH₂CH₂Si); 3,45 (t, J = 6,6, CH₂Cl); 4,11 (t, J = 6,9, CH₂N); 6,80–7,55 (m, 4 H arom.); 7,90 (s, H–C(3')); 8,01 (s, H–C(5')). RMN-¹³C (CDCl₃): –5,7 (Me); 11,2, 11,7 (CH₂Si); 24,1 (CH₂CH₂Si); 47,3 (CH₂Cl); 51,9 (CH₂N); 114,9 (d, ²J(C,F) = 19,5, C_m); 131,6 (d, ⁴J(C,F) = 3,4, C_{ipso}); 135,3 (d, ²J(C,F) = 7,4, C_o); 142,6, 151,6 (C(3'), C(5')); 163,6 (d, ¹J(C,F) = 249,1, C_p).

3.2. *Cas de la 2,6-diméthylmorpholine et de la pipéridine.* Le greffage selon [22] de la 2,6-diméthylmorpholine sur **3** est un cas typique: Un mélange de 0,01 mol (2,75 g) de **3**, 0,03 mol (3,50 g) de 2,6-diméthylmorpholine et 0,002 mol (0,30 g) de NaI est chauffé vers 90–100° durant 2 h. Après refroidissement, 17 ml de toluène sont ajoutés, puis l'ensemble est porté au reflux durant 48 h. Après retour à temp. amb., le mélange est dilué dans 120 ml de Et₂O et 60 ml de toluène, puis l'ensemble est lavé successivement par 60 ml d'une soln. sat. de NaHCO₃ et 2 × 60 ml de H₂O. Après séchage (MgSO₄), le solvant est évaporé: **3d**. Les composés **1c**, **d**, **2c**, **d**, **3c** et **4c**, **d** ont été obtenus avec le même mode opératoire.

(4-Chlorophényl) (méthyl) [3-(2,6-diméthylmorpholin-4-yl)propyl]propylsilane (**3d**): Rendement 99% (2 diastéréoisomères). Huile. IR (NaCl): 3080vw, 1580m, 1485m, 810s, (C₆H₄); 2980m, 2960m, 2940m, 2870m, 2820m, 2780m (CH₂, Me); 1460m, (SiC₆H₄); 1255m, 920vw, 715vw (MeSi); 1085s (C–O–C, SiC₆H₄). RMN-¹H (CDCl₃): –0,04 (s, MeSi); 1,02, 1,10 (2d, J = 6,3, 7,5, MeCHOCHMe); 0,25–1,73 (m, CH₂(CH₂)₂Si, Me(CH₂)₂Si); 1,73–2,75 (m, 3 CH₂N); 3,20–4,05 (m, CHOCH); 7,19, 7,30 (2d, J_{AB} = 8,4, 4 H arom.). RMN-¹³C (CDCl₃): –5,5 (MeSi); 11,4 (CH₂Si); 16,4, 16,5, 17,0 (CH₂Si, MeCH₂CH₂); 17,9, 18,0, 18,9 (MeCHOCHMe, Me(CH₂)₂); 20,4, 20,5 (CH₂CH₂Si); 58,6, 59,3 (NCH₂CH(Me)O); 61,6 (CH₂N); 66,2, 71,2 (CHOCH); 127,6 (C_m); 134,8 (C_o); 134,8, 136,3 (C_{ipso}, C_p).

Bis(4-fluorophényl) (méthyl) [3-(pipéridin-1-yl)propyl]silane (**1c**): Rendement 89%. Huile. IR (NaCl): 3060vw, 1590s, 1500m, 810vw (C₆H₄); 2940m, 2880w, 2860w, 2800w, 2760w (CH₂, Me); 1440vw, 1120w (SiC₆H₄); 1235s, 915vw, 725s (MeSi). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,56 (s, Me); 0,75–1,75 (m, CH₂CH₂Si, (CH₂)₃); 1,95–2,45 (m, 3 CH₂N); 7,10 (dd, J_{AB} = 8,7, J(H_o,F) = 8,7, 4 H arom.); 7,55 (dd, J_{AB} = 8,7, J(H_m,F) = 6,2, 4 H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –3,6 (Me); 12,6 (CH₂); 22,1 (CH₂CH₂Si); 25,6 (CH₂CH₂CH₂N(pip.)); 27,0 (2 CH₂CH₂N(pip.)); 55,5 (2 CH₂N(pip.)); 63,2 (CH₂N); 116,1 (d, ²J(C,F) = 19,5, C_m); 134,1 (d, ⁴J(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 137,7 (d, ³J(C,F) = 7,4, C_o); 165,9 (d, ¹J(C,F) = 247,1, C_p).

[3-(2,6-Diméthylmorpholin-4-yl)propyl]bis(4-fluorophényl)méthylsilane (**1d**): Rendement 64% (2 diastéréoisomères). Huile. IR (NaCl): 3060vw, 1590s, 1500s, 820s (C₆H₄); 2970m, 2930m, 2870m, 2810m, 2770w (CH₂, Me); 1460m, 1105m, (SiC₆H₄); 1235s, 915vw, 710vw (SiC); 1080s (C–O–C). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,55 (s, MeSi); 1,03, 1,14 (2d, J = 6,3, 6,5, MeCHOCHMe); 0,75–1,30 (m, CH₂Si); 1,30–2,40 (m, CH₂CH₂Si, 2 CH₂CH(Me)O); 2,40–2,71 (m, CH₂N); 3,28–4,02 (m, CHOCH); 7,05 (dd, J_{AB} = 8,5, J(H_o,F) = 8,8, 4 H arom.); 7,53 (dd, J_{AB} = 8,5, J(H_m,F) = 6,3, 4 H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –3,5 (MeSi); 12,5 (CH₂Si); 19,1, 20,0 (MeCHOCHMe); 21,8 (CH₂CH₂Si); 60,0, 60,7 (CH₂CH(Me)O); 62,3 (CH₂N); 67,2, 72,3 (CHOCHO); 116,0 (d, ²J(C,F) = 19,5, C_m); 133,9 (d, ⁴J(C,F) = 4,0 C_{ipso}); 137,5 (d, ³J(C,F) = 7,4, C_o); 164,9 (d, ¹J(C,F) = 247,7, C_p).

Bis(4-chlorophényl) (méthyl) [3-(pipéridin-1-yl)propyl]silane (**2c**): Rendement 96%. Huile. IR (NaCl): 3080vw, 1580m, 1485m, 810m (C₆H₄); 2940s, 2880vw, 2860vw, 2800m, 2760m (CH₂, Me); 1445w, 1085s (SiC₆H₄); 1260m, 910w, 715vw (MeSi). RMN-¹H (CDCl₃): 0,53 (s, Me); 0,65–1,20 (m, CH₂Si); 1,20–1,83 (m, CH₂CH₂CH₂Si, (CH₂)₃); 2,00–2,63 (m, 3 CH₂N); 7,31, 7,40 (2d, J_{AB} = 8,3, 8 H arom.). RMN-¹³C (CDCl₃): –4,6 (Me); 11,6 (CH₂); 20,9 (CH₂CH₂Si); 24,3 (CH₂(CH₂)₂N(pip.)); 25,7 (2 CH₂CH₂N(pip.)); 54,4 (2 CH₂N(pip.)); 62,6 (CH₂N); 128,0 (C_m); 135,5 (C_o); 134,8, 135,5 (C_{ipso}, C_p).

[3-(2,6-Diméthylmorpholin-4-yl)propyl]bis(4-chlorophényl)méthylsilane (**2d**): Rendement 96% (2 diastéréoisomères). Huile. IR (NaCl): 3080vw, 1580s, 1485m, 810m (C₆H₄); 2980m, 2940m, 2870m, 2810m, 2780m (CH₂, Me); 1460m (SiC₆H₄); 1255m, 915vw, 710s (MeSi); 1085s (C–O–C, SiC₆H₄). RMN-¹H (CDCl₃): 0,53 (s, MeSi); 1,13, 1,21 (2d, J = 6,3, 7,3, MeCHOCHMe); 0,75–2,88 (m, (CH₂)₃Si, 2 CH₂CH(Me)O); 3,37–4,15 (m, CHOCH); 7,33, 7,40 (2d, J_{AB} = 8,7, 8 H arom.). RMN-¹³C (CDCl₃): –4,6 (MeSi); 11,5 (CH₂Si); 18,2, 19,1 (MeCHOCHMe); 20,6 (CH₂CH₂Si); 58,7, 59,5 (CH₂CH(Me)O); 61,6 (CH₂N); 66,5, 71,5 (CHOCH); 128,1 (C_m); 135,6 (C_o); 134,8, 135,6 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorophényl) (méthyl) [3-(pipéridin-1-yl)propyl]propylsilane (**3c**): Rendement 89%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1575m, 1485m, 805s (C₆H₄); 2950s, 2930s, 2870m, 2790m, 2760m (CH₂, Me); 1440m, 1080s (SiC₆H₄); 1250m, 900vw, 700vw (MeSi). RMN-¹H (CDCl₃): 0,26 (s, MeSi); 0,42–1,25 (m, 2 CH₂Si, Me(CH₂)₂); 1,25–2,55 (m, (CH₂)₂N(CH₂)₂, CH₂CH₂Si); 7,33, 7,48 (2d, J_{AB} = 8,5, 4 H arom.). RMN-¹³C (CDCl₃): –4,3 (MeSi); 12,5 (CH₂Si); 17,8, 18,4 (CH₂Si, MeCH₂CH₂); 19,2 (MeCH₂); 22,3 (CH₂CH₂Si); 25,8 (CH₂(CH₂)₂N(pip.)); 27,2 (2 CH₂CH₂N(pip.)); 55,6 (2 CH₂N(pip.)); 63,5 (CH₂N); 129,0 (C_m); 136,5 (C_o); 136,5, 138,3 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorophényl)(méthyl)[3-(pipéridin-1-yl)propyl](prop-2-én-1-yl)silane (**4c**): Rendement 94%. Huile. IR (NaCl): 3070w, 1575m, 1480m, 805s (C₆H₄); 3020vw, 1630m, 995m, 900m (CH=CH₂); 2930s, 2880m, 2850m, 2800m, 2760m, (CH₂, Me); 1440m, 1080s (SiC₆H₄); 1255m, 920m, 715vw (MeSi). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,28 (s, Me); 0,62–1,02 (m, CH₂CH₂Si); 1,10–1,78 (m, CH₂CH₂CH₂Si, (CH₂)₃); 1,78–1,97 (m, CH₂=CHCH₂); 1,97–2,52 (m, 3 CH₂N); 4,60–5,07 (m, CH₂=CHCH₂); 5,47–6,05 (m, CH₂=CHCH₂); 7,34, 7,50 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,7 (Me); 12,0 (CH₂CH₂Si); 22,2, 23,0 (CH₂CH₂Si, CH₂=CHCH₂); 25,7 (CH₂(CH₂)₂N (pip.)); 27,2 (2 CH₂CH₂N (pip.)); 55,6 (2 CH₂N (pip.)); 63,4 (CH₂N); 114,5 (CH₂=CHCH₂); 129,0 (C_m); 135,4 (CH₂=CHCH₂); 136,6 (C_o); 136,1, 137,4 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorophényl)[3-(2,6-diméthylmorpholin-4-yl)propyl](méthyl)(prop-2-én-1-yl)silane (**4d**): Rendement 92% (2 diastéréoisomères). Huile. IR (NaCl): 3080w, 1580m, 1485m, 810s (C₆H₄); 3020vw, 1630m, 995s, 900m (CH=CH₂); 2980m, 2940m, 2880m, 2780s (CH₂, Me); 1445vw (SiC₆H₄); 1255m, 930s, 710vw (MeSi); 1085 (C–O–C, SiC₆H₄). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,28 (s, MeSi); 1,00, 1,11 (2d, J = 6,3, 6,4, MeCHOCHMe); 0,57–2,35 (m, CH₂=CHCH₂, CH₂CH₂Si); 2,40–2,80 (m, 3 CH₂N); 3,00–4,10 (m, CHOCH); 4,55–5,00 (m, CH₂=CHCH₂); 5,27–6,09 (m, CH₂=CHCH₂); 7,34, 7,49 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,8 (MeSi); 11,7 (CH₂CH₂Si); 19,0, 19,8 (MeCHOCHMe); 21,5, 22,8 (CH₂CH₂Si, CH₂=CHCH₂); 59,8, 60,4 (CH₂CH(Me)O); 62,3 (CH₂N); 67,1, 72,0 (CHOCH); 114,4 (CH₂=CHCH₂); 128,8 (C_m); 135,1 (CH₂=CHCH₂); 136,4 (C_o); 136,1, 137,1 (C_{ipso}, C_p).

4. Composés à deux hétérocycles azotés. 4.1. Composés dérivant du silane 5. Ils sont obtenus, selon les modes opératoires décrits précédemment, soit en utilisant 2,4 équiv. de 1H-1,2,4-triazole ou de 1H-imidazole métallé pour 1 équiv. de silane, soit en employant 6 équiv. de pipéridine ou de 2,6-diméthylmorpholine pour 1 équiv. de silane.

(4-Chlorophényl)(méthyl)[4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butyl][3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (**5a**): Rendement 85%. Huile. IR (NaCl): 3080vw, 1575m, 1505s, 1485m, 805s (C₆H₄), 2930m, 2870m (CH₂, Me); 1435m, 1085s (SiC₆H₄); 1255m, 915vw, 710vw (MeSi); 1350m (triaz.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,04 (s, Me); 0,45–1,00 (m, 2 CH₂Si); 1,00–2,16 (m, SiCH₂CH₂CH₂N, SiCH₂(CH₂)₂CH₂N); 4,15 (t, J = 6,9, 2 CH₂N); 4,17 (t, J = 6,9, CH₂N); 7,32, 7,47 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.); 7,86 (s, 2H, H–C(3') (triaz.)); 8,27 (s, 2H, H–C(5') (triaz.)). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,8 (Me); 11,4, 13,8 (SiCH₂); 21,3, 25,3 (CH₂CH₂Si); 35,1 (CH₂(CH₂)₂Si); 49,3, 52,7 (CH₂N); 128,9 (C_m); 136,3 (C_o); 135,9, 136,9 (C_{ipso}, C_p); 144,3, 152,5 (4 C (triaz.)).

(4-Chlorophényl)[4-(1H-imidazol-1-yl)butyl][3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]méthylsilane (**5b**): Rendement 79%. Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1575m, 1505m, 1485m, 810s (C₆H₄), 2930s, 2880m (CH₂, Me); 1445w, 1085s (SiC₆H₄); 1255m, 905m, 695vw (MeSi); 1360w, 1340w (imid.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,22 (s, Me); 0,08–1,03 (m, 2 CH₂Si); 1,03–2,17 (m, SiCH₂CH₂CH₂N, SiCH₂(CH₂)₂CH₂N); 3,90 (t, J = 6,5, 2 CH₂N); 6,71–8,08 (m, 8H arom., 6 CH (imid.)). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,8 (Me); 11,4, 13,9 (CH₂Si); 21,4, 26,7 (CH₂CH₂Si) 32,0 (CH₂CH₂(CH₂)₂Si); 46,8, 50,2 (CH₂N); 129,0 (C_m); 136,5 (C_o); 135,9, 137,3 (C_{ipso}, C_p); 120,0, 129,8, 138,1 (6 C (imid.)).

(4-Chlorophényl)(méthyl)[4-(pipéridin-1-yl)butyl][3-(pipéridin-1-yl)propyl]silane (**5c**): Rendement 85%. Huile. IR (NaCl): 3080vw, 1580m, 1485m, 810m (C₆H₄), 2940s, 2880vw, 2860m, 2800m, 2770m, 2740m (CH₂, Me); 1445m, 1085m (SiC₆H₄); 1255m, 910w, 710vw (MeSi). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,25 (s, Me); 0,40–0,99 (m, 2 CH₂Si); 0,99–1,80 (m, SiCH₂(CH₂)₂CH₂N, SiCH₂CH₂CH₂N, 2 (CH₂)₃); 1,80–2,50 (m, 6 CH₂N); 7,31, 7,47 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,3 (Me); 12,5, 14,8 (CH₂Si); 22,2, 22,6 (CH₂CH₂Si); 25,7 (2 CH₂(CH₂)₂N (pip.)); 27,1 (4 CH₂CH₂N); 31,6 (CH₂CH₂(CH₂)₂Si); 55,5 (4 CH₂N (pip.)); 59,5, 63,4 (CH₂N); 128,9 (C_m); 136,4 (C_o); 135,9, 138,1 (C_{ipso}, C_p).

(4-Chlorophényl)[4-(2,6-diméthylmorpholin-4-yl)butyl][3-(2,6-diméthylmorpholin-4-yl)propyl]méthylsilane (**5d**): Rendement 96% (2 diastéréoisomères). Huile. IR (NaCl): 3070vw, 1580m, 1485m, 805m (C₆H₄), 2970s, 2930s, 2870s, 2810m, 2790m (CH₂, Me); 1465m (SiC₆H₄); 1255m, 915s, 710vw (MeSi); 1085s (C–O–C, SiC₆H₄). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,27 (s, MeSi); 0,44–1,80 (m, 22 H, CH₂(CH₂)₃Si(CH₂)₂Si, 3 MeCHOCHMe); 1,82–2,86 (m, 6 CH₂N); 3,33–4,05 (m, 2 CHOCH); 7,35, 7,50 (2d, J_{AB} = 8,5, 4H arom.). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,4 (MeSi); 12,3, 14,8 (CH₂Si); 19,1, 19,9 (2 MeCHOCHMe); 21,8, 22,5 (CH₂CH₂Si); 31,2 (CH₂CH₂(CH₂)₂Si); 58,8, 62,6 (CH₂N); 60,1, 60,8 (2 CH₂CH(Me)O); 67,3, 72,3 (2 CHOCH); 129,0 (C_m); 136,6 (C_o); 135,9, 138,2 (C_{ipso}, C_p).

4.2. Composés dérivant du silane 7. Ils sont obtenus selon les modes opératoires décrits précédemment pour la synthèse des produits possédant un seul hétérocycle.

(4-Fluorophényl)(méthyl)bis[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (**7a**): Rendement 81%. Huile. IR (NaCl): 3060vw, 1590s, 1505s, 875m (C₆H₄); 2940s, 2890m (CH₂, Me); 1440m, 1105s (SiC₆H₄); 1230m, 920vw, 715vw (MeSi); 1355m (triaz.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,08 (s, Me); 0,25–1,00 (m, 2 CH₂Si); 1,17–2,10 (m, 2 CH₂CH₂Si); 4,02 (t, J = 6,9, 2 CH₂N); 6,94 (dd, J_{AB} = 8,6, J(H_o,F) = 8,7, 2H arom.); 7,35 (dd, J_{AB} = 8,6, J(H_m,F) = 6,3, 2H arom.); 7,73 (s, 2H, H–C(3')); 8,31 (s, 2H, H–C(5')). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,8 (Me);

11,4 (2 CH₂Si); 25,3 (2 CH₂CH₂Si); 52,8 (2 CH₂N); 116,0 (*d*, ²*J*(C,F) = 20,2, C_m); 133,8 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 137,0 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 152,5, 159,2 (4 C (triaz.)); 164,7 (*d*, ¹*J*(C,F) = 247, C_p).

(4-Fluorophényl)[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl](méthyl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (7b): Rendement 80%. Huile. IR (NaCl): 3030vw, 1590m, 1505m, 825m (C₆H₄); 2940w, 2890vw (CH₂, Me); 1440w, 1105m (SiC₆H₄); 1230m, 910vw (MeSi); 1360w (large, triaz. et imid.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,32 (*s*, Me); 0,45–2,22 (*m*, 2 CH₂CH₂Si); 3,93 (*t*, *J* = 7,0, CH₂N); 4,15 (*t*, *J* = 6,8, CH₂N); 6,68–8,10 (*m*, C₆H₄, 2 CH (imid.)); 7,83 (*s*, H–C(3') (triaz.), 1 CH(imid.)); 8,35 (*s*, H–C(5') (triaz.)). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,8 (Me); 11,5, 11,6 (CH₂Si); 25,5, 26,8 (CH₂CH₂Si); 50,4, 52,9 (CH₂N); 116,1 (*d*, ²*J*(C,F) = 19,5, C_m); 134,1 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 137,1 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 123,7, 129,9, 137,9 (C(imid.)); 144,8, 152,6 (C (triaz.)); 164,9 (*d*, ¹*J*(C,F) = 246,4, C_p).

(4-Fluorophényl)(méthyl)[3-(pipéridin-1-yl)propyl][3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (7c). Rendement 75%. Huile. IR (NaCl): 3050vw, 1590s, 1500s, 825s (C₆H₄); 2930s, 2870vw, 2850vw, 2800w, 2760w (CH₂, Me); 1440m, 1100s (SiC₆H₄); 1230m, 910vw, 715vw (MeSi); 1350m (triaz.). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 0,25 (*s*, Me); 0,35–1,03 (*m*, 2 CH₂Si); 1,03–2,55 (*m*, CH₂CH₂Si, (CH₂)₂N(CH₂)₅); 4,16 (*t*, *J* = 7,0, CH₂N); 7,09 (*dd*, *J*_{AB} = 8,4, *J*(H_o,F) = 8,7, 2H arom.); 7,52 (*dd*, *J*_{AB} = 8,4, *J*(H_m,F) = 6,3, 2H arom.); 7,81 (*s*, H–C(3') (triaz.)); 8,26 (*s*, H–C(5') (triaz.)). RMN-¹³C (CD₃COCD₃): –4,5 (Me); 11,9, 12,3 (CH₂Si); 22,1, 25,6 (2 CH₂CH₂Si, CH₂(CH₂)₂N(pip.)); 26,7 (2 CH₂CH₂N(pip.)); 53,0 (CH₂N(triaz.)); 55,5 (2 CH₂N(pip.)); 115,9 (*d*, ²*J*(C,F) = 19,5, C_m); 134,8 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 4,1, C_{ipso}); 137,0 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 144,7, 152,6 (C (triaz.)); 164,8 (*d*, ¹*J*(C,F) = 245,8, C_p).

[3-(2,6-Diméthylmorpholin-4-yl)propyl](4-fluorophényl)(méthyl)[3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propyl]silane (7d): Rendement 82% (2 diastérisomères). Huile. IR (NaCl): 3060vw, 1590s, 1505s, 815m (C₆H₄), 2980s, 2940s, 2870s, 2810m, 2870m (CH₂, Me); 1440w, 1105m (SiC₆H₄); 1235w, 920vw, 720vw (MeSi); 1375w (triaz.); 1080s (C–O–C). RMN-¹H (CDCl₃): 0,10 (*s*, MeSi); 0,20–2,72 (*m*, MeCHOCHMe, (CH₂)₂Si, Si(CH₂)₃N (morph.) 2 CH₂CH(Me)O); 3,05–3,65 (*m*, CHOCH); 3,86 (*t*, *J* = 6,7, CH₂N (triaz.)); 6,60–7,50 (*m*, 4 H arom.); 7,74 (*s*, H–C(3') (triaz.)); 7,87 (*s*, H–C(5') (triaz.)). RMN-¹³C (CDCl₃): –5,8 (MeSi); 10,7, 11,0 (CH₂Si); 17,8, 18,8 (MeCHOCHMe); 20,2, 24,0 (2 CH₂CH₂Si); 51,9 (CH₂N (triaz.)); 58,3, 59,0 (CH₂CH(Me)O); 61,3, 66,1 (CH₂N (morph.)); 66,1, 71,0 (CHOCH); 114,6 (*d*, ²*J*(C,F) = 19,5, C_m); 132,1 (*d*, ⁴*J*(C,F) = 4,0, C_{ipso}); 135,1 (*d*, ³*J*(C,F) = 7,4, C_o); 142,7, 151,4 (C (triaz.)); 163,2 (*d*, ¹*J*(C,F) = 248,4, C_p).

Bibliographie

- [1] T. Kato, *Pestic. Sci.* **1981**, 6, 986.
- [2] E. I. Mercer, *Pestic. Sci.* **1984**, 15, 133.
- [3] J. Fournier, 'Chimie des Pesticides', Culture et Techniques, Nantes, 1988 p. 219.
- [4] K. H. Büchel, 'Chemistry of Pesticides', J. Wiley, New York, 1983, p. 245.
- [5] Index phytosanitaire ACTA; Association de Coordination Technique Agricole, Paris, 1993, p. 155.
- [6] D. Berg, L. Born, K. H. Büchel, G. Holmwood, J. Kaulen (*Bayer AG*, Leverkusen), *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer* **1987**, 40, 111.
- [7] P. Leroux, *Phytoma* **1987**, 2, 6.
- [8] M. S. Marriott, K. Richardson, in 'Recent Trends in the Discovery, Development, and Evaluation of Antifungal Agents', Ed. R. A. Fromtling, J. R. Prous Science Publishers, 1987.
- [9] V. A. Ponomarenko, B. A. Sokolov, Kh. M. Minachev, A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1956**, 106, 76 (*CA*: **1956**, 50, 13726e).
- [10] V. F. Mironov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1956**, 108, 266 (*CA*: **1956**, 50, 14515b).
- [11] L. H. Sommer, F. P. Mackay, O. W. Steward, P. G. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2764 et réf. citées.
- [12] E. Lukevics, S. Germane, V. F. Matorykina, N. P. Erchak, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **1983**, 725 (*CA*: **1984**, 100, 103454p).
- [13] R. Tacke, H. Zilch, *Actualité Chimique* **1986**, n°3, 75 et réf. citées.
- [14] R. Tacke, B. Becker, D. Schomburg, *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, 3, 133.
- [15] C. J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, *Aldrich Chemical Company*, USA, 1970, p. 1091–1098.
- [16] S. T. Ioffe, A. N. Nesmeyanov, 'Methods of Elemento-organic Chemistry', Eds. A. N. Nesmeyanov and K. A. Kocheshkov, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967, Vol 2, p. 6–80.
- [17] O. Grummitt, E. P. Budewitz, C. C. Chudd, 'Organic Syntheses', J. Wiley & Sons Inc., New York, 1963, Coll. Vol IV, p. 748.
- [18] L. Miginiac, J. Blais, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 349.

- [19] G. Cahiez, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 3013.
- [20] G. Vanreet, J. Heeres, L. Wals, Ger. Offen DE 2551560, 20 mai 1976 (*CA*: **1976**, 85, 94368f).
- [21] A. R. Katritzky, 'Handbook of Heterocyclic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, 1985, p. 98.
- [22] R. E. Tenbrink, J. M. McCall, D. T. Pals, R. B. McCall, J. Orley, J. Humphrey, M. G. Wendling, *J. Med. Chem.* **1981**, 24, 64.