

INTERACTION ENTRE LE NOYAU AROMATIQUE ET L'ATOME DE SILICIUM

VI. DÉRIVÉS NITRÉS DU PHÉNYLTRIMÉTHYLSILANE ET DES FLUOROPHÉNYLTRIMÉTHYLSILANES

Y LIMOUZIN, J C MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, 13397 Marseille Cedex 4 (France)

et J R LLINAS

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université de Provence, 13397 Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 18 avril 1973)

SUMMARY

The nitration of trimethylphenyl- and trimethylfluorophenylsilanes, has been investigated with respect to the orientation effect of the SiMe_3 group. The fact that the SiMe_3 group is a poor *para*-director is suggestive of a cancellation of the inductive effect by $p_\pi-d_\pi$ back bonding.

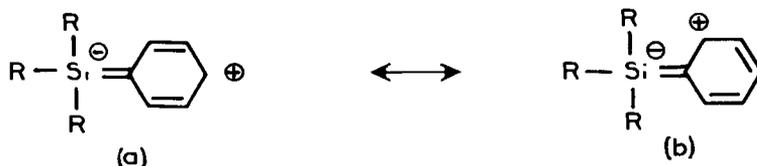
RÉSUMÉ

La nitration du phényltriméthylsilane et de ses homologues monofluorés sur le noyau a été étudiée en vue de déterminer l'effet d'orientation du groupe SiMe_3 . Le fait que ce groupe soit faiblement *para*-orienteur peut être dû à la superposition d'un effet inductif donneur et d'un effet $p_\pi-d_\pi$ attracteur.

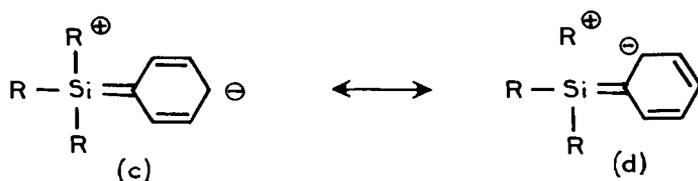
L'absence d'une véritable double liaison $p_\pi-p_\pi$ carbone-silicium a suscité des recherches en vue de mettre en évidence une liaison $p_\pi-d_\pi$ utilisant les orbitales $3d$ vacantes de l'atome de silicium^{1,2}. Bien que cette question soit encore très controversée³, il semble bien que dans certains cas il puisse exister des interactions par conjugaison qui s'interprètent correctement par la participation de structures présentant de telles liaisons⁴. En supposant satisfaites les conditions de symétrie, un recouvrement $\text{C}(2p)-\text{Si}(3d)$ est plus probable qu'un recouvrement $\text{C}(2p)-\text{Si}(3p)$, car il n'exige pas un rapprochement aussi étroit des atomes et doit donc être compatible avec la taille de l'atome de silicium. La différence d'énergie paraît évidemment peu favorable, mais il est peu sûr d'étendre aux atomes liés des différences d'énergies admises pour des atomes libres. Un élément défavorable est la nature diffuse de l'orbitale $3d$. Il est vraisemblable que la présence sur Si d'éléments électroattracteurs tendant à faire prendre à l'atome de silicium une charge partielle positive et donc à contracter ses orbitales d , sera un élément favorable à l'existence de liaisons $p_\pi-d_\pi$. Il peut cependant arriver qu'un élément électroattracteur possède des doublets libres qui entrent en

compétition avec les électrons π pour l'occupation de l'orbitale Si 3d.

Dans le cadre de nos travaux sur les liaisons $p_\pi-d_\pi$ entre un noyau aromatique et un élément du quatrième groupe, nous nous sommes proposés d'abord le problème des interactions noyau-substituant par le biais des effets d'orientation dans les substitutions électrophiles portant sur le phényltriméthylsilane et ses dérivés fluorés sur le cycle. Un groupement triméthylsilyle, SiMe_3 , lié au noyau aromatique peut, vis à vis de celui-ci, donner lieu à deux³ effets principaux : un effet purement inductif (l'atome de silicium étant moins électronégatif que le carbone, repoussera les électrons vers le cycle); et un effet résonant qui peut être de deux types : (+M) avec participation des orbitales 3d du silicium, ce qui permet d'écrire pour le phényltriméthylsilane les formes canoniques a et b :

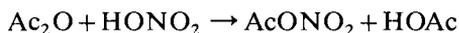


Hyperconjugatif, le groupe silicié se comportant alors comme donneur $\sigma \rightarrow \pi$ par rapport au cycle. On peut écrire les structures c et d.

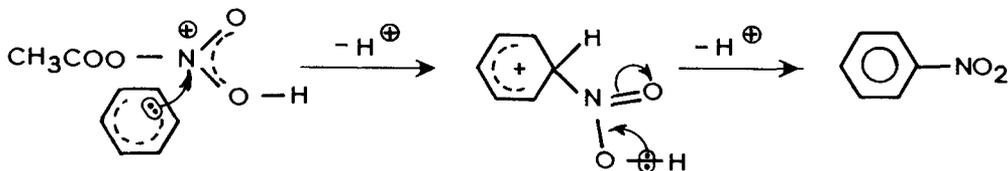


Nitration du phényltriméthylsilane

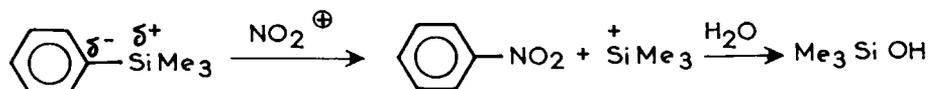
Nous avons choisi la réaction de nitration pour des raisons de facilité de mise en oeuvre et parce qu'il nous paraît possible, après réduction en anilines, de tirer partie des produits sur le plan synthétique. L'agent nitrant était l'acide nitrique et nous avons opéré en milieu anhydride acétique. Il a été démontré que dans ces conditions l'agent nitrant était le cation NO_2^+ .



Cependant, l'ion nitrate d'acétyle protoné $(\text{CH}_3\text{COOHNO}_2)^+$ peut attaquer directement le substrat aromatique par le processus réactionnel du Schéma 1. Quelle que soit la nature exacte de l'espèce nitrante, si l'effet inductif (+I) prédomine, on aura



une orientation *ortho* et *para* avec activation. Si l'effet ($p_{\pi}-d_{\pi}$) ($-M$) entre en jeu, on doit observer une désactivation et une orientation *méta*; enfin, si une interaction hyperconjugative est prédominante, on revient à la première hypothèse avec nitration préférentielle en *ortho-para*. A la réaction de nitration se superpose la coupure de la liaison C-Si. En effet, l'atome Si étant bien moins électronégatif que le carbone, l'atome qui porte le substituant SiMe_3 se prête très bien à une attaque électrophile (Schéma 2).



Afin de savoir s'il était possible de réduire l'importance de la réaction de coupure en jouant sur la température, nous avons comparé les résultats obtenus à 0°C et à 25°C qui sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Produits obtenus ($^{\circ}\%$)	à 25°C	à 0°C
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3$	29	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	35.6	11
<i>o</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	18	24
<i>m</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	27	34
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	16.5	20

Afin d'être sûr qu'une redistribution n'intervient pas et que le nitrobenzène ne se forme pas aux dépens d'un des composés nitrés, nous avons effectué une étude cinétique approximative de la réaction. Pour cela, nous avons effectué dans le mélange réactionnel un prélèvement toutes les heures. Les pourcentages des isomères obtenus ont été déterminés par mesure des surfaces des pics correspondants en CPV. Il n'apparaît de maximum pour aucun des produits.

De l'examen du Tableau 1, il apparaît donc que les conditions optimales doivent simplement tenir compte de deux facteurs. le pourcentage de coupure, qui augmente avec la température. le temps nécessaire pour obtenir une quantité donnée d'isomères nitrés, qui évidemment varie en sens inverse. Nous nous sommes arrêtés à 0°C pour la température et 12 h pour la durée de la nitration de 0.16 mole (24 g) de phényltriméthylsilane.

Identification des isomères *ortho*, *méta*, *para*

Les trois isomères nitrés ont été identifiés par RMN après isolement par CPV préparative. Si l'isomère *para*, de par sa symétrie, est facile à reconnaître (spectre AA'BB'), il n'est pas de même des deux autres (spectres ABCD). Afin de réduire la complexité des spectres, en nous ramenant au type ABC, nous avons préparé le *para*-deutérophényltriméthylsilane et refait la nitration sur ce produit. Les isomères mononitrés obtenus ont été séparés par CPV préparative. Le chromatogramme

est identique à celui obtenu pour le mélange des dérivés nitrés du phényltriméthylsilane. Les spectres de RMN des différents isomères mononitrés ont été enregistrés à 100 MHz aux laboratoires Jeolco à Rueil-Malmaison. Les isomères numérotés I, II et III correspondent aux températures d'ébullition respectives: 130°, 143° et 148°C sous 20 mm. C'est aussi l'ordre d'éluion en CPV.

Le composé I est le dérivé nitré en *ortho*. En effet, il donne un spectre du type ABX (Fig. 1). X est le proton H₃ qui sort à champ faible 489 Hz, parce qu'il est voisin du groupement NO₂. Le signal est unique mais élargi par couplage avec le deutérium

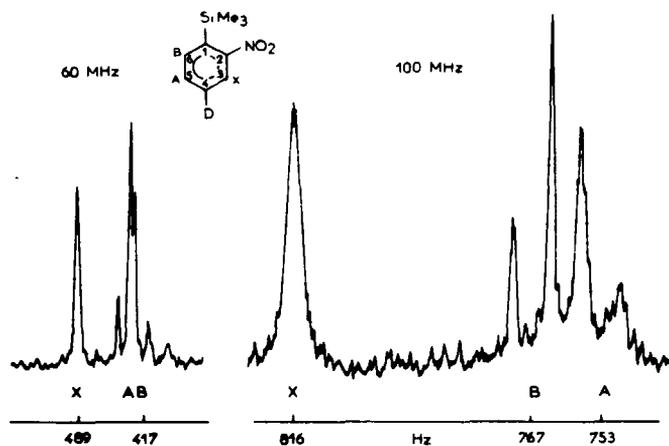


Fig 1

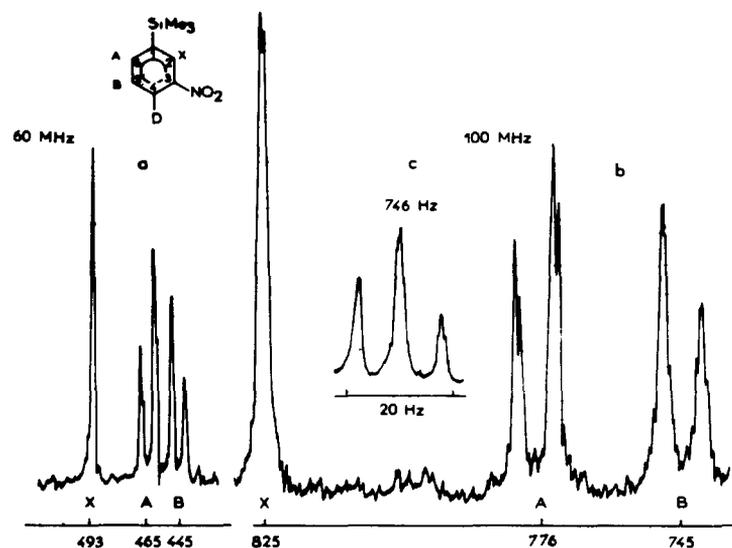


Fig 2

et avec H₅. Ce que confirme l'agrandissement à 100 MHz.

Les protons H_A et H_B en 5 et 6 doivent être assez équivalents ; ils forment la partie AB du spectre ABX où les couplages $J(BX)$ et $J(AX)$ sont très faibles et où $J(AB)$ est de l'ordre de 7.5 Hz. On peut attribuer au proton H₆ les deux pics centrés à 767 Hz qui ne présentent aucun couplage supplémentaire, le couplage *para* étant pratiquement nul. Le proton H₆ donne les deux pics centrés à 753 Hz qui sont élargis par couplage avec D et avec X.

Le composé II est l'isomère nitré en *mé*ta. Le proton H₂ (Fig. 2) donne un signal très fin à 493 Hz qui forme la partie X. Les couplages *mé*ta et *para* sont pratiquement nuls. Dans la partie AB, on attribue le doublet à 465 Hz au proton H₆ qui montre un léger couplage *mé*ta (≈ 1 Hz). Le doublet à 445 Hz correspond au proton H₅ en raison de la largeur des pics. Dans le spectre du produit non deutérié (Fig. 2) ce signal est un triplet présentant deux couplages *ortho* de l'ordre de 8 Hz.

On déduit facilement de son spectre (Fig. 3) que le composé III est l'isomère nitré en *para*. En effet, nous observons un spectre AA'BB' qui à 100 MHz tend vers un spectre A₂X₂ symétrique.

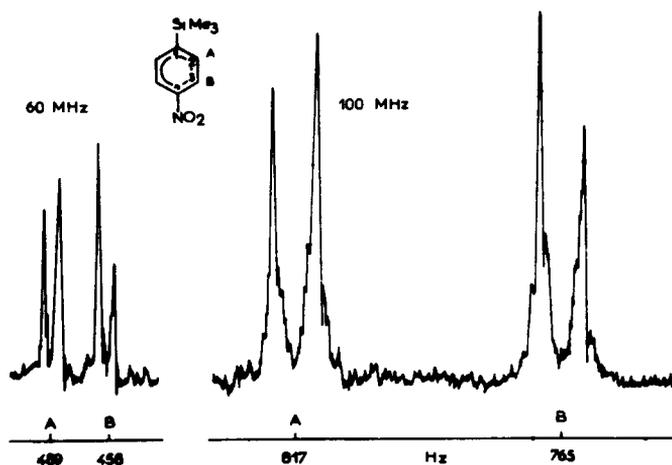


Fig 3

Discussion

Les résultats du Tableau I montrent un effet d'orientation faible ; cependant, la position *para* ayant un poids statistique plus faible, il semble qu'elle soit favorisée par rapport à la position *mé*ta. La quantité de produit *ortho* formée est surprenante, d'autant plus que le t-butylbenzène est connu pour ne donner que le dérivé nitré en *para*, mais on peut remarquer que l'encombrement stérique est moindre pour le produit silicié et que des associations internes entre les groupes Me₃Si et NO₂ sont possibles. On serait donc en présence soit d'un effet inductif, soit d'une hyperconjugaison. Cependant, les réactivités des trois positions sont dans l'ordre *ortho*, *mé*ta, *para*, comme les nombres 12/17/20, et la position *mé*ta semble beaucoup trop réactive. D'autre part, Speier⁷ a effectué une nitration compétitive du benzène et de C₆H₅-SiMe₃ et trouvé qu'il y a activation et, que si l'on prend la réactivité du benzène comme

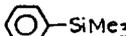
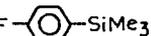
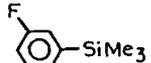
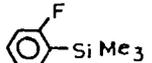
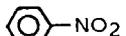
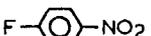
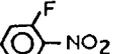
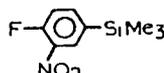
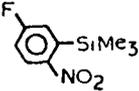
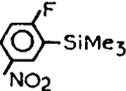
référence, on trouve pour les trois positions: 1.3/2.0/3.1. Speier opérait à -10°C et affirme que, dans ces conditions, la coupure de la liaison C-Si n'intervient pas et que tout le nitrobenzène formé vient du benzène. Si l'on compare ces chiffres à ceux du toluène: 43/3/55, on constate que SiMe_3 active la position *mé*ta à peu près comme le fait CH_3 , mais active beaucoup moins les positions *ortho*, ce qui est normal, que la position *para*. C'est tout à fait ce qu'on peut attendre de la superposition de l'effet (+I) et de l'effet (-M) ($p_{\pi}-d_{\pi}$).

Nitration des fluorophényltriméthylsilanes (*o*, *m*, *p*)

L'effet d'orientation du groupe SiMe_3 s'étant avéré faible, nous avons songé à le mettre en compétition avec un autre groupe de propriétés connues. Ceci nous a amenés à nitrer, dans les mêmes conditions, les *ortho*, *mé*ta et *para*-fluorophényltriméthylsilanes.

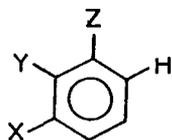
Les différents isomères nitrés obtenus ont été séparés, comme dans le premier cas, par CPV préparative. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

				
Produit de départ récupéré	11	28	21	30
Produit de coupure	 11	 47	0	 19
Dérivés nitrés	<i>o</i> 24 <i>m</i> 34 <i>p</i> 20	 16	 65	 51
Non identifiés	0	9	14	0

Identification des fluorophényltriméthylsilanes

L'identification des produits de nitration a été faite par RMN. Le spectre est dans tous les cas du type ABMX (X = fluor), et nous nous sommes ramenés à un ABM par découplage hétéronucléaire du fluor. Nous avons fait appel aux règles de Diehl et de Smith^{8,9} pour estimer quelques déplacements chimiques, et identifier le proton *ortho* par rapport à NO_2 . Dans les dérivés du type:



où X, Y, Z sont des substituents, $\delta_{\text{H}} = S_{\text{Z}}^{\text{o}} + S_{\text{Y}}^{\text{m}} + S_{\text{X}}^{\text{p}}$.

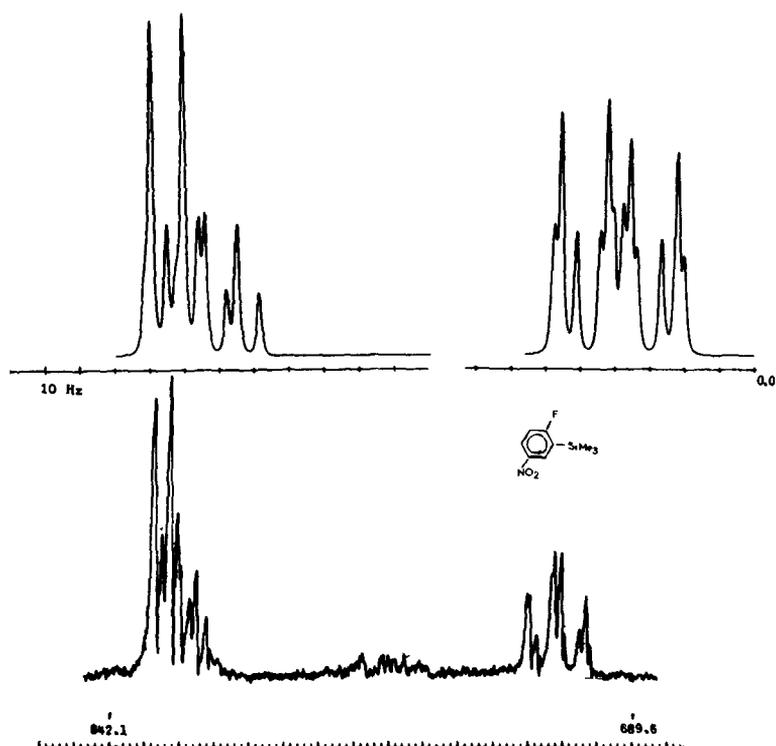
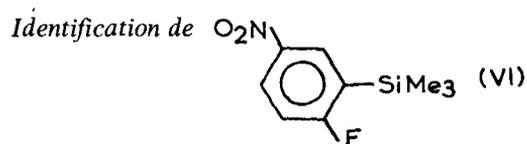
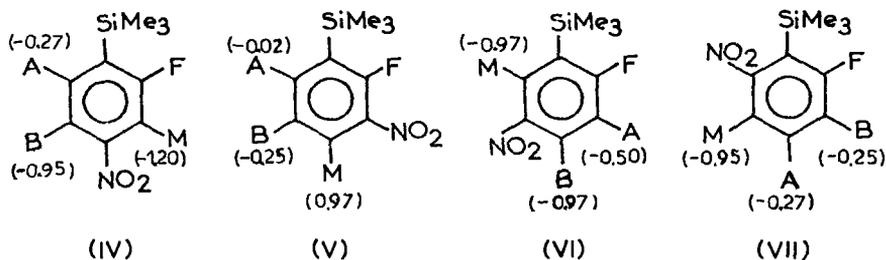


Fig 4.

Pour NO₂ et F, nous avons d'après^{8,9} : $S_{NO_2}^o = -0.95$, $S_{NO_2}^m = -0.25$, $S_F^o = -0.25$ et $S_F^m = -0.02$.



Le spectre RMN du produit obtenu est donné par la Fig. 4 et prend par découplage du fluor (H{F}) l'aspect de la Fig. 4a. Nous pouvons attendre les quatres composés suivants :



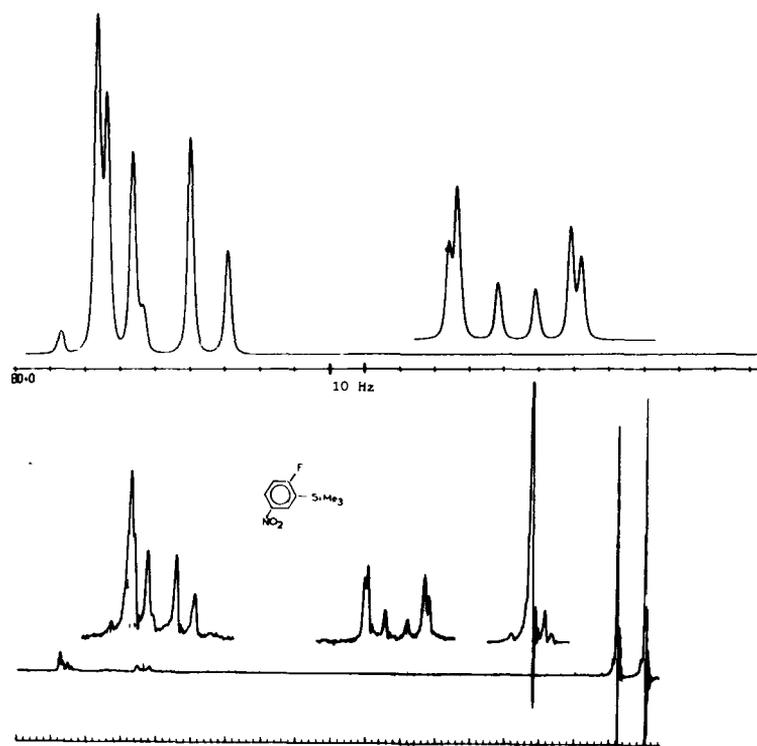


Fig 4a

Il est possible de prévoir très approximativement les déplacements chimiques des différents protons, dans chaque cas, en ne tenant compte que de F et NO₂. Le spectre du phényltriméthylsilane montre en effet que le groupe SiMe₃ provoque un déplacement relatif des protons peu important. Sur les formules IV-VII, on a porté entre parenthèses, pour chaque proton, le déplacement chimique par rapport au benzène obtenu à l'aide des incréments S. Les résultats en 10⁻⁶ par rapport au TMS (benzène δ 7.26) sont rassemblés dans le Tableau 3, avec dans la dernière colonne les valeurs expérimentales, dont nous examinerons, dans la partie analyse des spectres, comment elles ont été obtenues.

Il n'y a que dans la structure VI que deux protons peuvent avoir des déplacements chimiques voisins, et être situés du côté des champs faibles par rapport au troisième.

TABLEAU 3

	1	2	3	4	exp
A	7 53	7 28	7 76	7 51	7 18
B	8 21	7 51	8 23	7 53	8 30
M	8 46	8 23	8 23	8 21	8 34

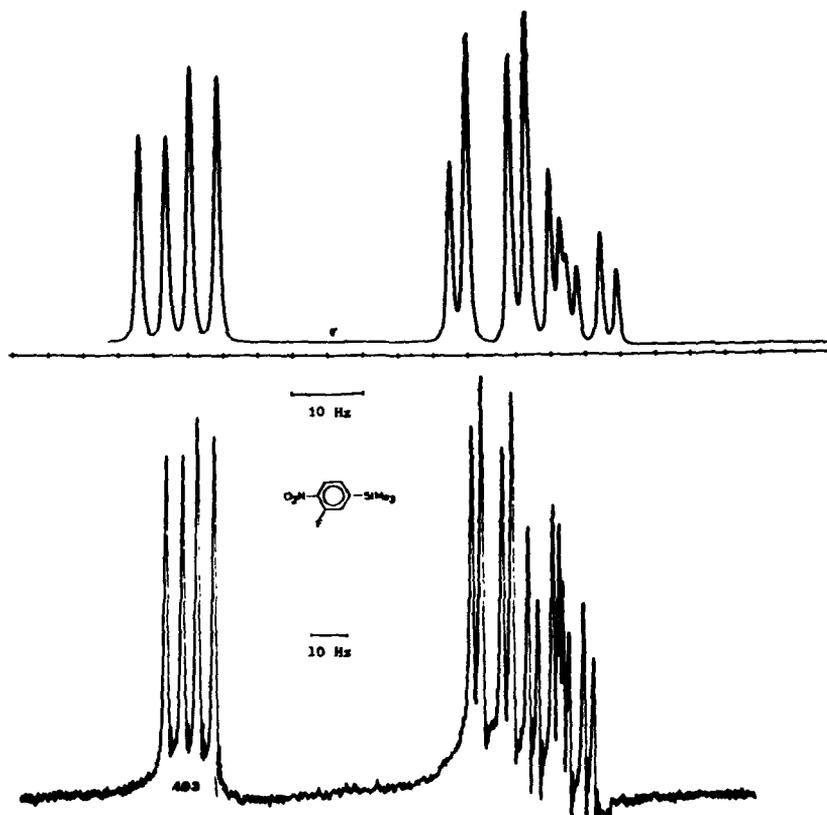
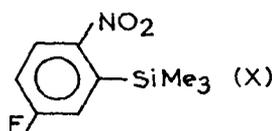
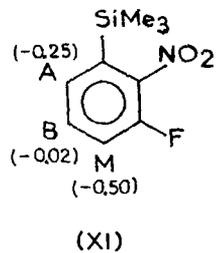
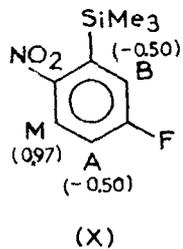
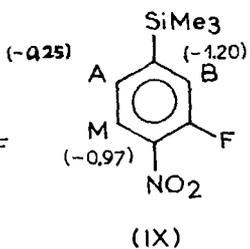
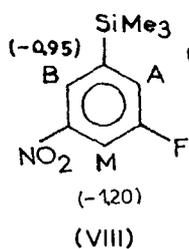


Fig 5

Identification de



Le spectre de RMN est donné par la Fig. 5 et après découplage du fluor par la Fig. 5a. Nous pouvons nous attendre aux quatre composés suivants et, comme dans le cas précédent, estimer les déplacements chimiques relatifs :



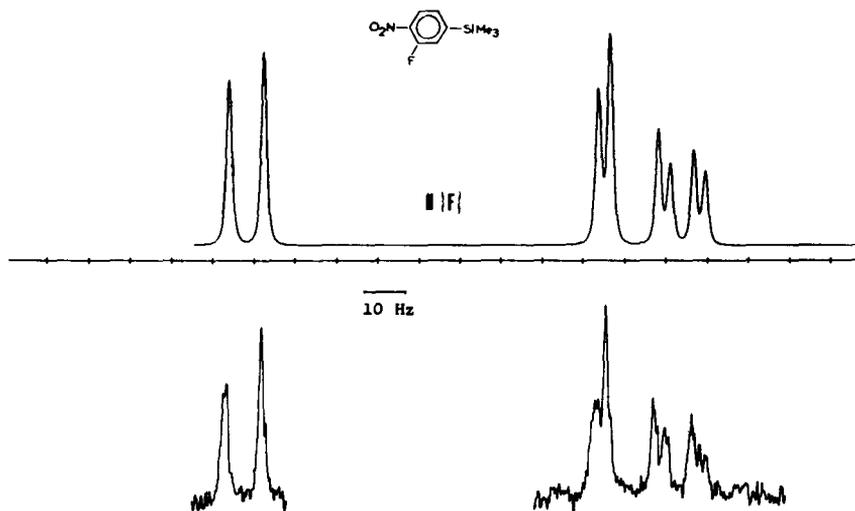
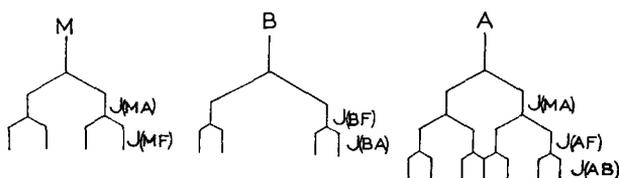


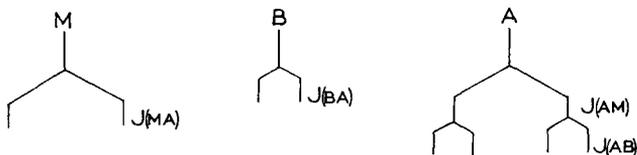
Fig 5a.

(VIII) est facile à exclure. Le proton B montrerait uniquement un pic élargi par de très petites constantes de couplage $J^m(\text{HH})$ et de $J^p(\text{HH})$. La formule (XI) est peu probable sur la base de considérations stériques et ne ferait pas apparaître de proton à champ faible (M serait aux environs de δ 7.76). Dans (X) il y aurait deux couplages F-H *ortho* ($J \simeq 7$ Hz) à savoir $J(\text{FB})$ et $J(\text{FA})$. Dans (IX) il y aurait un seul couplage F-H *ortho*: $J(\text{BF})$. Sur le spectre non découplé (Fig. 5), il apparaît trois grands couplages, mais on ne sait pas s'il s'agit de couplages F-H ou de couplages H-H. En particulier, dans la partie à champ faible du spectre qui correspond à un proton, on ne sait pas lequel des deux couplages est un couplage F-H. Supposons que la formule (X) soit correcte. Au premier ordre, on devrait s'attendre au spectre suivant :



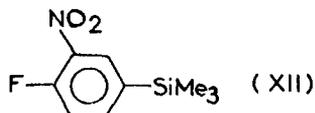
Une analyse sommaire du spectre de la Fig. 5 donne: $J(\text{MF})$ 4.75, $J(\text{BA})$ 2.75, $J(\text{AF})$ 7.25, $J(\text{MA})$ 8.75 et $J(\text{BF})$ 8.75 Hz.

Après découplage du fluor, il ne subsiste que des couplages H-H et le spectre de la Fig. 5a peut s'interpréter ainsi :

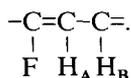


et on mesure $J(MA)$ 8.75 et $J(AB)$ 2.75 Hz. Il a donc disparu trois couplages de 4.75, 7.25 et 8.75 Hz que l'on peut attribuer soit à une constante de couplage $J(FH)$ *mé*ta (4.75) et à deux $J(FH)$ *ortho* (7.25 et 8.75), soit à deux constantes de couplage $J(FH)$ *mé*ta (4.75 et 7.25) et une constante $J(FH)$ *ortho* (8.75). Dans le premier cas, la formule serait celle supposée précédemment (X). La deuxième hypothèse est à rejeter car, si on fixe $SiMe_3$ et F en *mé*ta sur le noyau aromatique, il est impossible d'obtenir deux constantes de couplage $J(FH)$ *mé*ta. La seule formule possible pour le dérivé nitré du *mé*ta-fluorophényltriméthylsilane est donc bien la formule X.

Identification de



Ce composé donne un spectre ABXY (Y=F) qui est donné par la Fig. 6. On peut voir que le proton A qui sort à champ fort δ 432 Hz (7.2 ppm) présente deux grands couplages, dont l'un au moins est un couplage F-H. On doit donc avoir l'enchaînement



Il n'y a que deux isomères possibles: (XII) et (XIII).

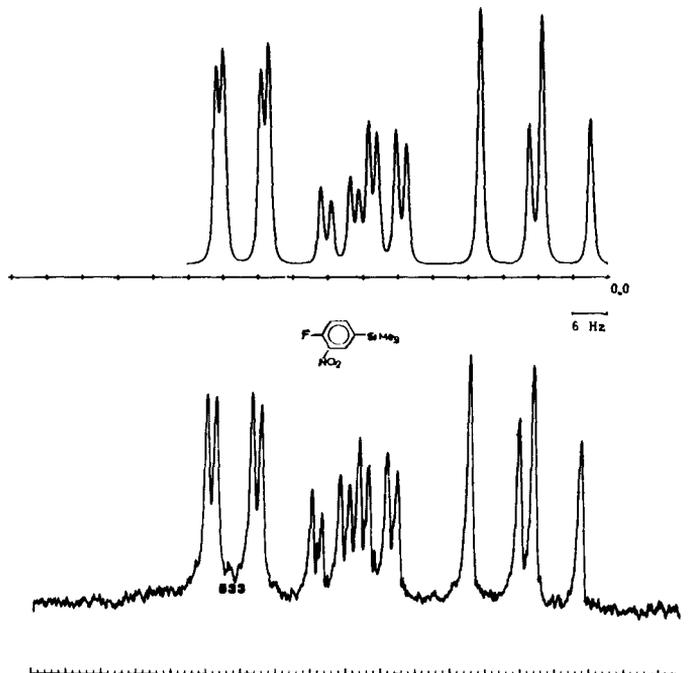
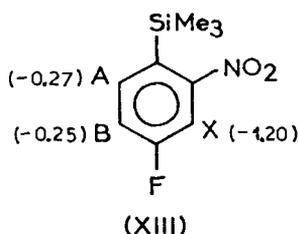
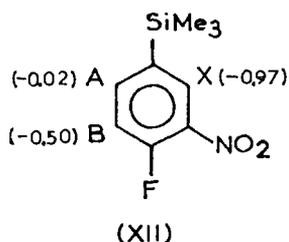
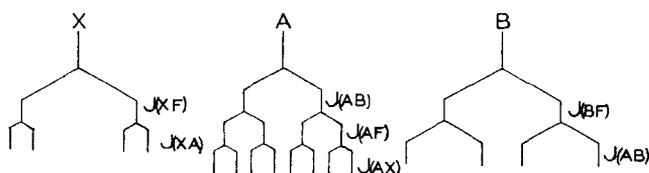


Fig 6



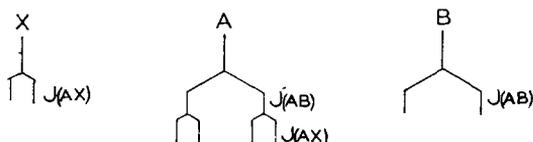
Dans (XIII), les déplacements chimiques prévus par les règles de Diehl et Smith donnent $7.26 + 1.20 = 8.46$ ppm pour le proton *ortho* par rapport à NO_2 et *ortho* par rapport à F. Le proton situé à champ faible présenterait un couplage *ortho* F-H supérieur ou égal à 7.5 Hz.

Dans (XII), X est *ortho* par rapport à NO_2 et *mé*ta par rapport à F. Il doit donc apparaître à $7.26 + 0.97 = 8.23$ ppm. Il doit en outre présenter un couplage F-H plus faible (*mé*ta). On mesure $\delta_x 8.05 \cdot 10^{-6}$. Prenons comme support la formule (XII), mais la structure (XIII) donne exactement le même type de spectre. Au premier ordre, et en supposant les couplages $J^p(\text{HH})$ nuls, l'aspect du spectre peut être prévu comme suit :

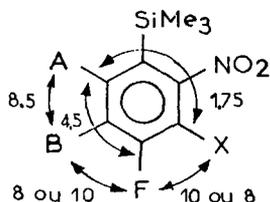


On peut, avec une très bonne approximation, mesurer directement les constantes J sur le spectre de la Fig. 7, et on obtient les valeurs suivantes: $J(\text{AX}) 1.75$, $J(\text{AF}) 4.5$, $J(\text{AB}) 8.5$, $J(\text{XF}) 8$, $J(\text{AX}) 1.75$, $J(\text{BF}) 10$ et $J(\text{AB}) 8.5$ Hz.

Après irradiation du fluor, il ne subsiste que les couplages proton-proton :



On mesure sur la Fig. 7a: $J(\text{AX}) 1.75$, $J(\text{AB}) 8.5$ Hz. Les couplages de 8, 4.5 et 10 Hz sont donc bien des couplages fluor que l'on peut attribuer de deux façons. $8 \text{ Hz} = J^o(\text{FH})$, $4.5 \text{ Hz} = J^m(\text{FH})$ et $10 \text{ Hz} = J^p(\text{FH})$, ce qui correspondrait à la formule (XIII):



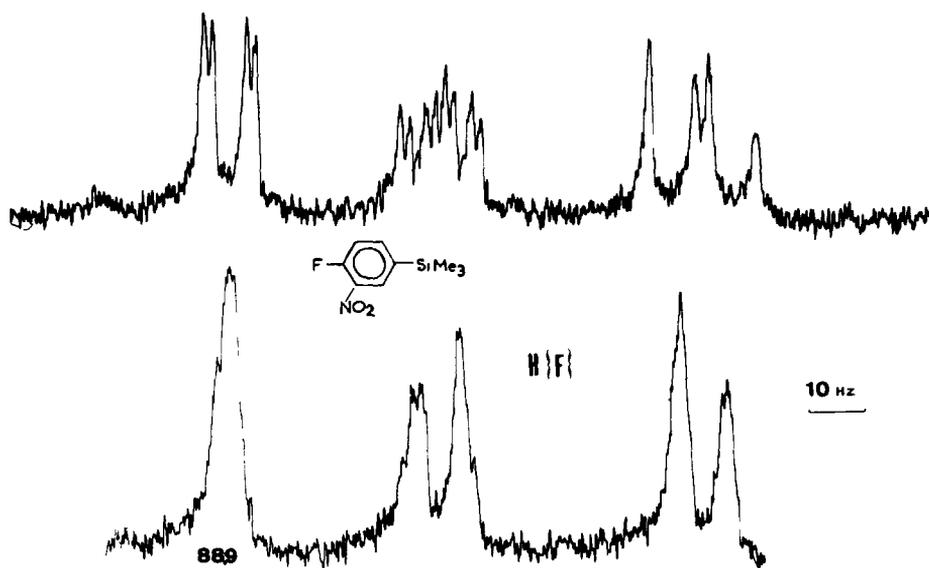
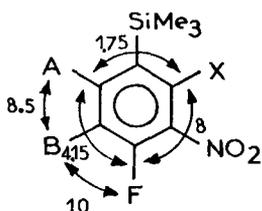


Fig. 6a

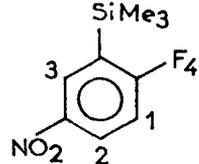
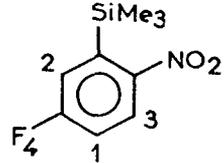
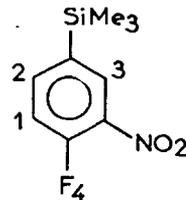
Or, dans cette formule, NO₂ est *mé*ta par rapport à F ce qui serait assez surprenant. De plus, la constante de 1.75 Hz se trouve être un couplage *para* H-H: $J^p(\text{HH}) = J^p(\text{AX}) = 1.75$ Hz, cette valeur paraît très élevée. Enfin, X sortirait à 8.46 ppm. Or, on mesure 8.05 ppm. On peut aussi supposer: 8 Hz = $J^m(\text{HF})$, 4.5 Hz = $J^m(\text{HF})$ et 10 Hz = $J^o(\text{HF})$, ce qui correspond à la formule (XII):



Les déplacements chimiques calculés sont alors δ_A 7.28, δ_B 7.76, δ_X 8.23 et on doit observer trois signaux nettement distincts, séparés de 0.55 en accord avec le spectre: δ_A 0.504, δ_B 0 arbitraire, δ_X 0.843.

L'analyse des spectres des différents produits examinés peut être précisée en utilisant un programme de calcul permettant l'ajustement des paramètres, puis la simulation des spectres. La coïncidence entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés des produits nitrés, fluorés ou non est très satisfaisante. Les paramètres correspondants sont rassemblés dans le Tableau 4. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (dans cette échelle le benzène sort à 7.26 ppm).

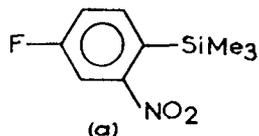
TABLEAU 4

	W_1 429 0 Hz W_2 496 5 W_3 498 8	δ_1 7 15 ppm δ_2 8 27 δ_3 8 32	J_{12} 9 49 J_{13} 0 45 J_{14} 6 76	J_{23} 3 190 J_{24} 4 660 J_{34} 4 51
	W_1 430 2 Hz W_2 441 0 W_3 493 0	δ_1 7 17 ppm δ_2 7 35 δ_3 8 225	J_{12} 2 83 J_{13} 8 50 J_{14} 6 75	J_{23} 0 0 J_{24} 8 1 J_{34} 4 65
	W_1 433 28 Hz W_2 490 5 W_3 533 33	δ_1 7 22 ppm δ_2 8 17 δ_3 8 89	J_{12} 8 25 J_{13} 0 0 J_{14} 10 85	J_{23} 1 710 J_{24} 4 730 J_{34} 7 80

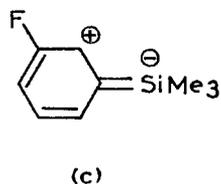
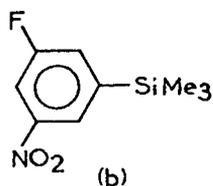
CONCLUSION

F est un substituant qui oriente faiblement. En général, à partir du fluorobenzène on obtient les trois isomères substitués.

Si le groupe SiMe_3 interagissait fortement par effet inductif, on obtiendrait, à partir du dérivé *para*-fluoré, le composé a ce que nous n'obtenons pas, mais ceci est peut-être dû partiellement à un effet stérique provenant de SiMe_3 .



L'isomère b n'est pas obtenu à partir du composé *méta*, ce qui indique que des structures telles que c qui orienteraient en *méta* sont peu importantes.



À partir du composé *mé*ta, l'effet *para*-orienteur du substituant F l'emporte nettement, et ceci malgré l'encombrement stérique dû au groupe SiMe₃. Il faut noter, dans ce cas, la stabilisation considérable de la liaison C-Si. On n'observe pas du tout de produit de coupure. Cela provient sans doute d'un effet (+M) dû au fluor. Enfin, à partir du dérivé *ortho*, c'est encore le fluor qui impose son orientation et NO₂ va en *mé*ta du groupe SiMe₃.

En conclusion, l'effet d'orientation du groupe SiMe₃ semble s'exercer vers les positions *ortho* et *para*, mais il est vraiment trop faible pour en tirer des conclusions définitives, surtout que l'orientation a lieu au niveau du complexe σ et que dans cet état, l'interaction noyau-hétéroatome peut être très différente de ce qu'elle est dans la molécule initiale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du phényltriméthylsilane

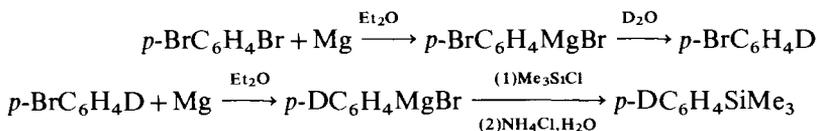
Le phényltriméthylsilane a été préparé suivant la méthode de Burkhard¹⁰.

Préparation des nitrophényltriméthylsilanes I-III

Les isomères nitrés du phényltriméthylsilane ont été obtenus en nitrant le phényltriméthylsilane par HNO₃, à 0°C, en milieu anhydride acétique⁷.

Préparation du *para*-deutérophényltriméthylsilane

Le schéma réactionnel est le suivant :



Le *para*-deutérobromobenzène (Rdt. 65%) est obtenu par distillation (Eb. 156–157°). Le *para*-deutérophényltriméthylsilane (Rdt. 60%) est distillé à l'aide d'une colonne à bande tournante (Eb. 171°). Analyse: Trouvé: C, 72.14; H, 8.90. C₉H₁₃DSi calc.: C, 71.52; H, 8.60%.

Préparation des dérivés du *para*-deutérophényltriméthylsilane

La nitration du *para*-deutérophényltriméthylsilane s'effectue à 0°C comme dans le cas du phényltriméthylsilane⁷. Le mélange final est distillé sous pression réduite (Eb. 115–130°/10 mm). Les isomères nitrés sont séparés en CPV sur une colonne Carbowax 20M. Analyse: Trouvé: Isomère *ortho*: C, 55.40; H, 6.0; N, 7.52. Isomère *mé*ta: C, 56.12; H, 6.51; N, 7.90. Isomère *para*: C, 55.33; H, 6.35; N, 7.42. C₉H₁₃-DNO₂Si calc.: C, 55.10; H, 6.12; N, 7.17%.

Préparation des fluorophényltriméthylsilanes

L'*ortho*-fluorophényltriméthylsilane a été synthétisé suivant la méthode de Eaborn et coll.¹¹. Les isomères *mé*ta et *para* ont été obtenus par l'intermédiaire des magnésiens des *mé*ta et *para*-fluorobromobenzènes¹⁰.

Préparation des fluoronitrophényltriméthylsilanes VIII–XI

Ces composés sont obtenus par nitration⁷ des fluorophényltriméthylsilanes correspondants. Les rendements sont de 20% pour la nitration de l'*ortho*-fluorophényltriméthylsilane et de 70% pour celles des *méta* et *para*-fluorophényltriméthylsilanes.

La séparation des isomères nitrés a été effectuée en CPV, sur une colonne Carbowax 20M. Analyse: Trouvé: Isomère VIII: C, 51.20; H, 5.84; N, 6.73; Isomère IX: C, 51.71; H, 5.95, N, 6.65; Isomère X: C, 51.57; H, 5.98, N, 6.83. C₉H₁₃DNO₂Si calc.: C, 50.7; H, 5.63; N, 6.57%.

Enregistrement des spectres de RMN

Les spectres à 60 MHz ont été obtenus avec un appareil Jeol-C60H. Les spectres à 100 MHz ont été enregistrés aux laboratoires Jeolco à Rueil–Malmaison.

Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS (référence interne).

Calculs numériques

Ils ont été effectués d'après le programme LAOCOON 3¹² sur IBM 1130, au Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J C Maire et F Hemmert, *Bull Soc Chim Fr*, (1963) 2785
- 2 J C Maire, *J Organometal Chem* 10 (1967) 369
- 3 H Duesell, *J Chem Educ*, 43 (1966) 369
- 4 A Streitwieser, Jr, *Molecular orbital theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, p 51
- 5 G A Olah, S T Kunh, S H Flood et J C Evans, *J Amer Chem Soc*, 84 (1962) 3687
- 6 F G Bordwell et W Garbish, Jr, *J Amer Chem Soc*, 82 (1959) 3588
- 7 J L Speier, *J Amer Chem Soc*, 75 (1953) 2930
- 8 G W Smith, *J Mol Phys*, 12 (1964) 146
- 9 P Diehl, *Helv Chim Acta*, 44 (1961) 829
- 10 C A Burkhard, *J Amer Chem Soc*, 68 (1946) 2103
- 11 C Eaborn, K L Jaura, D R M Walton, *J Chem Soc*, (1964) 1198
- 12 A A Bothner-By, S M Castellano, *J Chem Phys* 41 (1964) 3863