

### Preliminary communication

## ELECTROSYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANOSILICIQUE: PRÉPARATION DE PHENYL- ET BENZYL-TRIMETHYLSILANES

P. PONS, C. BIRAN, M. BORDEAU, J. DUNOGUES,

*Laboratoire de Chimie organique et organométallique, UA No. 35, C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)*

S. SIBILLE et J. PERICHON

*Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse organique, UM No. 28, C.N.R.S., 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais (France)*

(Reçu le 28 novembre 1986)

### Summary

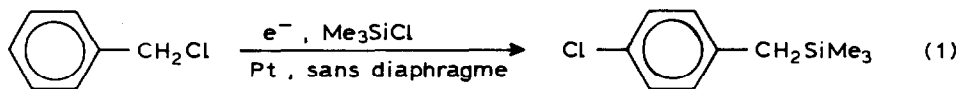
In a single compartment cell fitted with a sacrificial magnesium anode, electrochemical reduction of phenyl and benzyl halides in the presence of trimethylchlorosilane gave the corresponding phenyl- and benzyl-silanes in satisfactory yields. Under well chosen conditions, the synthesis of phenyltrimethylsilane from phenyl bromide or chloride was also found possible.

L'utilisation, sans cesse croissante, des dérivés organosiliciés en synthèse organique [1,2] implique la mise au point de méthodes simples, douces et performantes, de la création de la liaison silicium-carbone.

Ainsi, le piégeage par un chlorosilane d'un carbanion engendré électrochimiquement par réduction d'un dérivé halogéné carboné récemment signalé par Yoshida [3] et Shono [4], paraît constituer une nouvelle méthode de synthèse intéressante de dérivés organosiliciés, qui évite dans certains cas de protéger des groupes fonctionnels [4] tels que CN et COOCH<sub>3</sub> et ne nécessite pas l'utilisation massive d'un métal comme le sodium, de manipulation délicate.

Ces auteurs ont réalisé l'électrolyse de dérivés halogénés en solution dans le diméthylformamide (DMF) contenant Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> TsO<sup>-</sup> comme électrolyte support, dans une cellule à deux compartiments, équipée d'un diaphragme et d'électrodes de platine. Ces conditions expérimentales imposent un séparateur car, dans le cas contraire, l'oxydation anodique sur platine de l'ion Cl<sup>-</sup> provoque inévitablement la chloruration chimique des noyaux aromatiques.

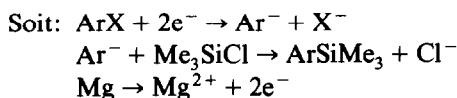
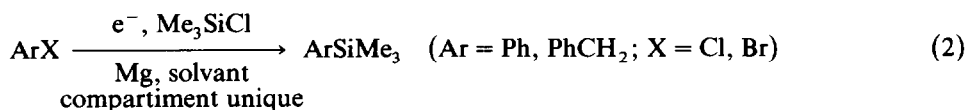
Par exemple [4]:



Pour ce qui nous concerne, en nous situant dans une perspective de l'utilisation industrielle de l'électrochimie organique, une simplification de la cellule d'électrolyse est proposée qui permet de réaliser la silylation à intensité imposée en évitant l'halogénéation du noyau aromatique: ainsi, la cellule, qui comporte un seul compartiment, est équipée d'une anode soluble (par exemple en magnésium) plus facilement oxydable que l'anion partant  $X^-$  formé et d'une agitation magnétique.

L'avantage du compartiment unique est d'éviter les difficultés liées à l'emploi de membranes [5]: celles qui sont disponibles sur le marché ne sont pas utilisables en milieu organique et, de plus, elles introduisent des pertes électriques par effet Joule. La cathode, quant à elle, est constituée, d'un tissu de carbone vitreux ou d'une grille d'acier inoxydable (surface d'environ 30 cm<sup>2</sup>), l'électrolyte support est  $Et_4N^+ BF_4^-$  ou  $Bu_4N^+ BF_4^-$  à la concentration de 0.02 mol/l (1 mmol dans 50 ml de solvant anhydre); les solvants, choisis pour leur forte polarité et leur caractère aprotique, sont le DMF, la tétraméthylurée (TMU), le mélange TMU + THF (50/50) et l'HMPT.

La réaction de conversion est globalement la suivante:



Les résultats relatifs à la substitution sont rassemblés dans le Tableau 1.

Yoshida [3] a décrit la synthèse de  $PhSiMe_3$  exclusivement à partir de la réduction de  $PhI$ . Nous montrons que ce composé peut être également formé avec des rendements satisfaisants à partir de  $PhBr$  et  $PhCl$ , bien qu'ils soient plus difficilement réductibles [6].

Il convient de souligner néanmoins que, d'un point de vue pratique, toute trace d'eau doit être éliminée du milieu car, avec le triméthylchlorosilane, celle-ci engendre du chlorure d'hydrogène (réaction 3) qui perturbe la réaction d'électrosilylation:



TABLEAU 1

## SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE DE PHÉNYL ET DE BENZYLTRIMÉTHYLSILANES

RX	$\frac{[Me_3SiCl]}{[RX]}$	Anode/ solvant	Intensité imposée <sup>a</sup> (mA)	Nombre de F par mole de RX	Electrolyte support	Produits siliés formés	Rdt. (%)
$PhCH_2Cl$	5	Mg/TMU + THF	60	4	$Bu_4N^+ BF_4^-$	$PhCH_2SiMe_3$	35 <sup>b</sup>
$PhCH_2Cl$	5	Mg/DMF	100	4.6	$Bu_4N^+ BF_4^-$	$PhCH_2SiMe_3$	50 <sup>b</sup>
$PhCH_2Cl$	8	Mg/TMU	50	4.6	$Et_4N^+ BF_4^-$	$PhCH_2SiMe_3$	70 <sup>d</sup>
PhBr	3.2	Mg/TMU	20	4	$Et_4N^+ BF_4^-$	$PhSiMe_3$	25 <sup>b</sup>
PhBr	4.2	Mg/HMPT	50	2.9	$Et_4N^+ BF_4^-$	$PhSiMe_3$	55 <sup>c</sup>
PhCl	4	Mg/HMPT	50	3.5	$Et_4N^+ BF_4^-$	$PhSiMe_3$	27 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Densité de courant de l'ordre de 0.1 à 0.4 A/dm<sup>2</sup>. <sup>b</sup> Rendement chimique en produit isolé. <sup>c</sup> Rendement chimique par CPV. <sup>d</sup> Rendement chimique calculé sur l'étude RMN du milieu après réaction.

Les solvants utilisés sont donc d'abord séchés par voie classique (reflux et distillation sur  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{AlLiH}_4$ , etc.). Puis, l'addition de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (en excès) dans la cellule permet d'achever le séchage du milieu. La formation de  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ , non électroactif, dans la solution ne perturbe pas l'électrolyse; par contre, le chlorure d'hydrogène apparu est éliminé, avant l'addition du dérivé halogéné (10 à 20 mmol), par pré-électrolyse à intensité imposée, jusqu'à dégagement total de l'hydrogène.

La quantité d'électricité nécessaire à la pré-électrolyse est appréciée à partir du dosage préalable de l'eau résiduelle de la solution d'électrolyte support par voltamétrie cyclique sur microcathode d'or, selon le mode opératoire suivant: à un volume donné de solution sont ajoutées, au moyen d'une microseringue, de petites quantités de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (distillé juste avant sur Mg) jusqu'à atteindre le maximum d'intensité du pic voltamétrique de HCl.

Cette méthode de dosage, moins précise que celle de Corriu et Martineau [7] car effectuée sans étalonnage, a cependant l'avantage d'être plus rapide et d'avoir une précision tout à fait suffisante pour cette appréciation. Nous l'avons appliquée pour les solvants "anhydres" DMF, diméthoxyéthane (DME), TMU, mélange TMU et THF (50/50) (quantité d'eau trouvée de l'ordre de  $2$  à  $5 \times 10^{-2}$  mol/l); elle n'est pas utilisable pour l'HMPT car ce dernier fixe HCl et, dans ce cas, le dosage a été effectué par une méthode de fluorescence ( $10^{-2}$  mol/l) [8].

En fin de réaction, l'électrolyte support est séparé par extraction du milieu au pentane ou à l'éther ( $3 \times 50$  ml). Le solvant initial est éliminé par lavage à l'eau acidulée ou non. La solution pentanique ou étherée est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre. Les produits obtenus après évaporation du solvant d'extraction sont, soit identifiés et dosés par CPV et RMN, soit isolés par flash-chromatographie.

La silylation, dans ces conditions, d'autres carbanions électro-engendrés est, actuellement, à l'étude.

## Bibliographie

- 1 Voir par exemple: (a) W.P. Weber, *Silicon Reagent for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, 1983; (b) E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981; (c) T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, (1979) 761.
- 2 (a) R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1981) 11; (b) J. Dunoguès, *Chemtech*, (1982) 373; (c) J. Dunoguès, *Ann. Chim.*, 8 (1983) 135; (d) J. Dunoguès, *L'Actualité chimique*, (3) 91986) 11.
- 3 J.I. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi et N. Kawabata, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) C33.
- 4 T. Shono, Y. Matsumara, S. Katoh et N. Kise, *Chem. Lett.*, (1985) 463.
- 5 J. Chaussard, *L'Actualité chimique*, (6,7) (1985) 55.
- 6 A. Tallec, *Electrochimie organique, Synthèses et mécanismes*, Masson, Paris, 1985.
- 7 R.J.P. Corriu et M. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 195.
- 8 C. Cazeau-Dubroca, Ph. Cazeau, P. Cambou, A. Peirigua, J. Rouch et G. Nouchi, rapport DRET 84/1318/DRET/DS/SR 1985.