

Une synthèse originale et rapide de (méthyldiéthoxysilyl)benzènes fonctionnels

S. Cros, B. Bennetau et J. Dunoguès

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (URA 35 CNRS), Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

P. Babin

Laboratoire de Pharmacie Chimique, Université Bordeaux II, Place de la Victoire, 33000 Bordeaux Cédex (France)

(Reçu le 1 juillet 1993)

Abstract

In the presence of a catalytic amount of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), the 1,1,2,2-tetraethoxydimethyldisilane reacts with various functional bromoarenes giving the corresponding aryldiethoxymethylsilanes in good yields. The creation of Si-C_{Ar} bonds involving a polyalcoxydisilane as the silylating reagent is here reported for the first time.

Résumé

En présence de tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) comme catalyseur, l'action du 1,1,2,2-tétraéthoxydiméthylsilane sur divers bromoarènes fonctionnels conduit aux aryldiéthoxyméthylsilanes correspondants, avec de bons rendements. La mise en oeuvre d'un polyalcoxydisilane pour créer des liaisons Si-C_{Ar} est ici rapportée pour la première fois.

Key words: Silyl; Palladium

1. Introduction

Les dérivés aromatiques polysubstitués ont trouvé et reçoivent de nombreuses applications, tout particulièrement dans les domaines agrochimique ou pharmaceutique [1]. La difficulté d'accès aux molécules cibles, souvent due à une absence de maîtrise de l'orientation des réactions finales gouvernée par les effets des premiers substituants introduits, a suscité de nombreuses recherches. L'une des solutions les plus élégantes a été l'utilisation des arylsilanes comme intermédiaires de synthèse [2–8]. En effet, la plus grande réactivité de la liaison C_{Ar}-Si par rapport à la liaison C_{Ar}-H, permet une nouvelle chimie de substitution électrophile en série aromatique orientée par la position des groupes

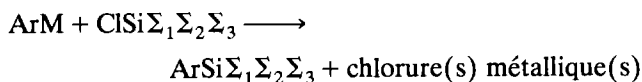
silyles introduits et non par les effets directeurs des substituants: c'est l'effet *ipso* du groupe triméthylsilyle [2–8]. Cette stratégie a permis la mono- et la polysubstitution inusuelle(s) en série aromatique, venant heureusement compléter d'autres démarches (ex.: la lithiation en ortho de substituants judicieusement choisis pour fonctionnalisation ultérieure [9]).

De nombreuses fonctions ont été introduites sur des cycles aromatiques par le biais des réactions de substitution électrophile: halogénéation, cyanuration, sulfonation, acylation... En ce qui concerne l'hydroxylation qui demeure un défi important, le problème n'a pas été résolu de façon claire et simple, même si quelques résultats particuliers ont été obtenus avec Pb(OAc)₄ sur des arylsilanes [10]. Tamao *et al.* ayant montré que le modèle PhSiΣ₁Σ₂Σ₃ subissait l'hydroxylation par l'eau oxygénée [11] ou par l'oxygène de l'air en présence d'un accepteur d'électrons [12], à condition qu'au

Correspondence to: Dr. J. Dunoguès.

moins l'un des substituants Σ soit un groupe fonctionnel, nous avons décidé d'étudier l'hydroxylation par voie organosilicique, ce qui nécessitait, au préalable, de résoudre le problème de la synthèse d'arylsilanes substitués portant des groupes fonctionnels sur le silicium.

Il faut signaler que la voie la plus simple pour accéder aux arylsilanes recherchés consiste en la condensation d'un organométallique aryle sur un chlorosilane fonctionnel [4]:



(M: métal alcalin, MgX)

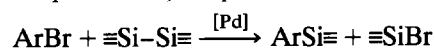
Cependant, cette méthode souffre d'importantes limitations:

(i) les organométalliques classiques ArM réagissent avec beaucoup de fonctions liées au silicium (halogène, groupe alcoyle et même hydrogène), ce qui limite l'étendue d'application de la méthode;

(ii) ils sont incompatibles avec un bon nombre de fonctions susceptibles d'être portées par le noyau aromatique.

De plus, leur mise en oeuvre est généralement onéreuse.

Pour pallier ces inconvénients, une autre méthode de silylation a été utilisée, impliquant l'action des disilanes sur les halogénoarènes [13–20], catalysée par des complexes du palladium(II) ou, beaucoup plus fréquemment, du palladium(0):



Après les premiers travaux d'Atwell et Bokerman [13], de nombreuses études de Matsumoto, Nagai *et al.* [14–17] et Eaborn *et al.* [18,19], voire de Rich, avec les chlorures d'acides [21], ont élargi les recherches qui ont aussi donné lieu à des travaux réalisés au Laboratoire [22] dans le cas de bromoarènes fonctionnels et de l'hexaméthylidisilane. Une interprétation du rôle du palladium a été proposée [17]. Ex.:

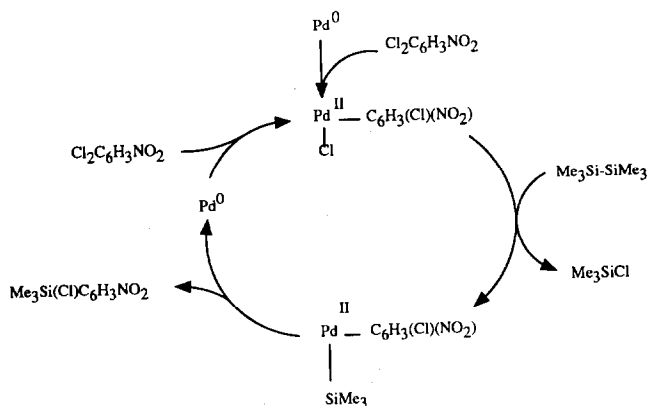
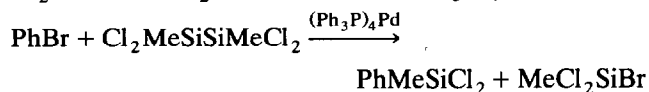


Schéma 1.

Si l'on s'en tient plus précisément à la mise en oeuvre d'halogénoarènes et de disilanes fonctionnels, deux réactions ont été rapportées dans la littérature: celle de PhCl avec $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ en présence de Pd/C [13] et celle de PhBr sur $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ et $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ en présence de $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ [14]. Ex.:

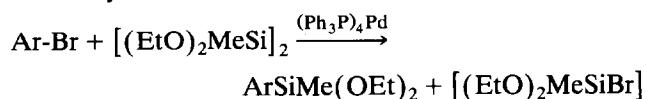


Comme aucun halogénoarène fonctionnel n'avait été examiné, nous avons décidé de les prendre en compte comme nous l'avons fait avec l'hexaméthylidisilane [22]. Ceci était d'autant plus intéressant que $[\text{Cl}_2\text{MeSi}]_2$ est le constituant essentiel de la fraction disilane récupérée après distillation des monosilanes formés industriellement par synthèse directe ($\text{MeCl} + \text{Si}$) et devient le constituant unique lorsque cette fraction est traitée par HCl en présence de AlCl_3 [23,24]. Malheureusement, en raison sans doute de problèmes posés par la grande facilité de dégradation des disilanes chlorés, il ne nous a pas été possible de confirmer les résultats de la littérature. Ainsi, par exemple, à 200°C, l'action de PhCl sur $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ en présence de Pd/C nous a conduits, non à l'arylsilane attendu, mais seulement à la formation de MeSiCl_3 et de polysilanes par dégradation du disilane tétrachloré. Afin de limiter les réactions secondaires des disilanes, nous avons choisi d'opérer avec $[(\text{EtO})_2\text{MeSi}]_2$, puisque ce composé se forme quantitativement par éthanolyse complète du dérivé tétrachloré industriel correspondant [25] et que les liaisons Si-OEt s'hydrolysent moins vite que les liaisons SiCl. A notre connaissance, aucun exemple de création de liaisons $\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}}$ n'avait jusqu'ici été décrit avec ce type de dérivés.

Nous rapportons ici l'ensemble de nos résultats. Les composés aromatiques choisis sont surtout des substrats fluorés, en prévision de leur utilisation en synthèse pharmaceutique par substitution du groupe silyle, puisque l'on connaît l'importance des dérivés fluorés [26–28] dans ce domaine. Nous avons aussi choisi des composés cyanés qui constituaient un bon test, puisque ces substrats ne sont pas accessibles par voie organométallique classique en raison de la réactivité du groupe nitrile.

2. Résultats et discussion

La silylation s'effectue selon:



Afin d'optimiser les conditions de la réaction, une étude plus approfondie a été conduite avec le bro-

TABLEAU 1. Synthèse de $\text{PhSiMe}(\text{OEt})_2$ à partir de PhBr et $[\text{Me}(\text{EtO})_2\text{Si}]_2$

Solvant	Catalyseur	Temp. (°C)	T (h)	Rdt%
-	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	180	15	90
Toluène	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	155	30	90
Toluène	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	155	20	90

mobenzène et $[\text{Me}(\text{EtO})_2\text{Si}]_2$. Nous avons opéré, soit sans solvant à 180°C, soit dans le toluène à 155°C avec $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ou $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ comme catalyseur. Le tableau 1 résume nos résultats.

On voit que l'utilisation de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ paraît avantageuse dans le cas du bromobenzène. Toutefois, nous avons par la suite retenu $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ puisque $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ est préférable uniquement lorsque le noyau aromatique est substitué par un groupement donneur [19]. Les résultats obtenus avec les bromoarènes fonctionnels sont reportés dans le tableau 2. Les essais ont été effectués en tube scellé ou en autoclave, à 160°C ou 180°C et, après divers tests, nous avons utilisé 0.8% molaire de palladium par rapport au bromoarène de départ. Afin d'obtenir, dans ces conditions, une transformation totale de composé bromé, le disilane est mis en excès par rapport à l'aromatique de départ. Une autre série d'essais d'orientation a conduit à retenir une proportion disilane/ArBr = 1,7.

L'examen de ce tableau conduit aux observations suivantes:

(i) Les composés fluorés, trifluorométhylés et cyanés désirés sont formés régiosélectivement et avec de bons rendements.

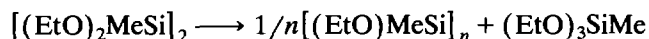
(ii) Le groupement -CN, attracteur d'électrons, confère une bonne réactivité au noyau aromatique, permettant d'abaisser la température et de diminuer le temps de réaction.

(iii) La décomposition du disilane tétraéthoxylé est moins rapide que celle du tétrachloré correspondant, permettant à la réaction attendue de se produire. Cette

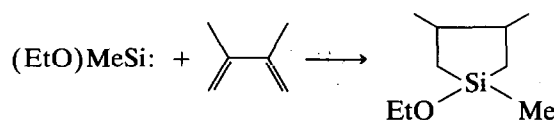
TABLEAU 2. Synthèse de (méthyldiéthoxysilyl)benzènes fonctionnels

ArBr	Temp. (°C)	T (h)	ArSiMe(OEt) ₂	Rdt%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	180	15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	90
$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	180	15	$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	80
$4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	180	15	$4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	70
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	180	15	$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	80
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	180	15	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	80
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	180	15	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	61
$2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$	180	30	$2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	65
$3,5\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$	180	15	$3,5\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	75
$3\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{Br}$	160	06	$3\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	70
$4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{Br}$	160	06	$4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OEt})_2$	60

décomposition a toujours lieu, donnant en particulier $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ dont la formation pourrait s'expliquer comme suit:

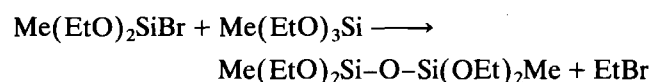


En fait, cette réaction implique vraisemblablement un intermédiaire de type silylène $[\text{Me}(\text{EtO})\text{Si}]$ dont la présence a été mise en évidence par piégeage avec le 2,3-diméthylbutadiène:



La décomposition du disilane contribue à créer des produits lourds difficilement identifiables et rend la purification des arylsilanes formés plus délicate. Des essais ont été effectués à plus basse température afin de déterminer la zone où la vitesse de décomposition du disilane serait bien inférieure à celle de la réaction de substitution. Malheureusement on observe déjà une faible dégradation du disilane même à 110°C, température où l'insertion ne se produit pas. Le disilane est donc mis en excès, afin de consommer entièrement le produit bromé, ce qui explique le rapport choisi disilane/ArBr = 1,7 déjà précisé.

(iv) Le bromodiéthoxyméthylsilane n'a jamais pu être identifié. Par contre, on observe la production du disiloxane tétraéthoxylé et diméthylé, qui pourrait s'expliquer selon un type de condensation bien connu [29]:



Ces explications ne rendent pas compte de la totalité des réactions qui interviennent, car des liaisons $\equiv\text{SiBr}$ restent présentes dans les fractions lourdes.

3. Conclusion

Cette étude montre, pour la première fois, qu'un disilane tétraéthoxylé se prête bien à la formation d'arylsilanes fonctionnalisés à la fois sur le noyau aromatique et sur l'atome de silicium. L'extension de la réaction d'hydroxylation de Tamao *et al.* [11,12,30] au phénylméthyl-diéthoxysilane ayant, dans un essai préliminaire, conduit au phénol, la réaction d'hydroxylation est aujourd'hui étudiée de façon approfondie sur les modèles que nous avons préparés.

4. Partie expérimentale

Les spectres de RMN ¹H de routine ont été réalisés au moyen d'un appareil Hitachi R-1200 fonctionnant à 60 MHz. Les spectres de RMN ¹³C, ainsi que les autres

spectres RMN ^1H , ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 250, équipé d'un ordinateur Aspect 3000, fonctionnant à 250 MHz pour le proton et à 62,9 MHz pour le carbone. L'avancement des réactions a été suivi en CPV analytique, à l'aide d'un Perkin Elmer 8410 (à catharomètre) avec l'hélium comme gaz vecteur, cet appareil étant équipé d'une colonne Silicones SE 30 de 1,5 m à 25% sur Chromosorb W/HMDS (diamètre de 1/8 de pouce).

4.1. Synthèse du disilane tétrachloré

Ce composé a été obtenu par traitement par HCl, en présence de AlCl_3 , de la fraction $\text{Eb}_{760} = 135\text{--}150^\circ\text{C}$, issue de la synthèse industrielle des méthylchlorosilanes [23].

4.2. Synthèse du tétraéthoxydiméthylsilane symétrique [25]

Dans un bicol on introduit, dans de l'éther anhydre (200 ml), la pyridine (33,6 g, 0,42 mol) et l'éthanol (19,3 g, 0,42 mol). Puis on ajoute, goutte à goutte à 0° , le disilane tétrachloré (22,8 g, 0,1 mol) en solution dans l'éther anhydre (70 ml). Après addition, on chauffe le milieu réactionnel au reflux du solvant pendant 5 h. Après filtration, le solvant est évaporé et le disilane distillé sous pression réduite ($\text{Eb}_{0,01} = 65^\circ\text{C}$, 22,6 g, 85%).

4.3. Synthèse des arylméthyldiéthoxysilanes

Mode opératoire général. Dans un tube à sceller, on introduit le catalyseur (80 mg, 0,08 mmol), le composé bromé (10 mmol) puis le disilane tétraéthoxylé (4,72 g, 17 mmol). Le tube est scellé, puis chauffé dans les conditions indiquées dans le Tableau 2. Après retour à température ambiante, le milieu est élué sur alumine anhydre, avec CH_2Cl_2 comme éluant. Les silanes bromés sont retenus. L'arylsilane est ensuite distillé sous pression réduite.

4.4. Caractéristiques physicochimiques des produits obtenus

Les dérivés que nous avons préparés avaient été obtenus par d'autres voies, avec des rendements limités et nous mentionnons seulement ici les travaux les plus récents [31–34]. Les publications relatives à ces composés sont difficiles d'accès; relativement anciennes elles ne donnent pas ou peu de caractéristiques de RMN: c'est pourquoi nous avons choisi de répertorier ici ces données. Dans tous les cas, le composé est mis en solution dans le chloroforme deutérié. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Nous utilisons les abréviations suivantes pour décrire les spectres: s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet. Le couplage entre les protons CH_2 et

CH_3 du groupe éthoxyle est de l'ordre de 7 Hz, il ne sera pas mentionné dans la description des spectres de RMN.

4.4.1. 3-trifluorométhyl-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [31]

Eb. (25 mmHg) = 115°C . RMN ^1H : (δ); 0.21 (3H, s); 1.08 (6H, t); 3.66 (4H, q); 7.32–7.35 (1H, t, $^3J(\text{H-H}) = 7.6$ Hz); 7.47–7.5 (1H, d, $^3J(\text{H-H}) = 7.57$ Hz); 7.64–7.67 (1H, d, $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ Hz); 7.74 (1H, s).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.4$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.2$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.6$; $\text{CF}_3 = 123.2$ (q, $^1J(\text{C-F}) = 269.6$ Hz); $\text{C}_1 = 136.4$ (s); $\text{C}_2 = 130.5$ (q, $^3J(\text{C-F}) = 3.8$ Hz); $\text{C}_3 = 130.06$ (q, $^2J(\text{C-F}) = 31.8$ Hz); $\text{C}_4 = 126.57$ (q, $^3J(\text{C-F}) = 3.77$ Hz); $\text{C}_5 = 137.3$ (s); $\text{C}_6 = 128.1$ (s).

4.4.2. 4-trifluorométhyl-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [31]

Eb. (25 mmHg) = 115°C . RMN ^1H : (δ); 0.38 (3H, s); 1.25 (6H, t); 3.82 (4H, q); 7.61–7.79 (4H, m).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.4$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.2$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.7$; $\text{CF}_3 = 124.2$ (q, $^1J(\text{C-F}) = 272.1$ Hz); $\text{C}_1 = 139.7$ (s); C_2 et $\text{C}_6 = 134.4$ (s); C_3 et $\text{C}_5 = 124.3$ (q, $^3J(\text{C-F}) = 3.6$ Hz); $\text{C}_4 = 131.8$ (q, $^2J(\text{C-F}) = 32.1$ Hz).

4.4.3. 2-fluoro-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [31]

Eb. (25 mmHg) = 115°C . RMN ^1H : (δ); 0.26 (3H, s); 1.08 (6H, t); 3.68 (4H, q); 6.83 (1H, t, $^3J(\text{F-H}) = 8.4$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 8.4$ Hz); 6.98 (1H, t dédoublé, $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1$ Hz); 7.22 (1H, m, $^3J(\text{H-H}) = 7.6$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 6.4$ Hz); 7.47 (1H, m, $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 5.5$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.8$ Hz).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -3.3$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.2$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.6$; $\text{C}_1 = 121.1$ (d, $^2J(\text{C-F}) = 26$ Hz); $\text{C}_2 = 167.2$ (d, $^1J(\text{C-F}) = 242.2$ Hz); $\text{C}_3 = 114.8$ (d, $^2J(\text{C-F}) = 25.4$ Hz); $\text{C}_4 = 136.3$ (d, $^3J(\text{C-F}) = 10.6$ Hz); $\text{C}_5 = 123.8$ (d, $^4J(\text{C-F}) = 2.8$ Hz); $\text{C}_6 = 132.3$ (d, $^3J(\text{C-F}) = 8.4$ Hz).

4.4.4. 3-fluoro-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [31]

Eb. (25 mmHg) = 115°C . RMN ^1H : (δ); 0.15 (3H, s); 1.2 (6H, t); 3.8 (4 H, q); 7.05 (1H, q détripleté, $^3J(\text{H-H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 3.0$ Hz, $^5J(\text{H-H}) = 1.4$ Hz); 7.2–7.4 (3H, m).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.4$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.2$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.5$; $\text{C}_1 = 137.9$ (d, $^3J(\text{C-F}) = 4.5$ Hz); $\text{C}_2 = 120.3$ (d, $^2J(\text{C-F}) = 18.6$ Hz); $\text{C}_3 = 162.6$ (d, $^1J(\text{C-F}) = 248$ Hz); $\text{C}_4 = 116.8$ (d, $^2J(\text{C-F}) = 21.2$ Hz); $\text{C}_5 = 129.7$ (d, $^3J(\text{C-F}) = 6.7$ Hz); $\text{C}_6 = 129.5$ (d, $^4J(\text{C-F}) = 3.3$ Hz).

4.4.5. 4-fluoro-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [31]

Eb. (25 mmHg) = 120°C . RMN ^1H : (δ); 0.18 (3H, s); 1.07 (6H, t); 3.64 (4 H, q); 6.89 (2H, m, $^3J(\text{H-F}) = 9.2$

Hz, $^3J(\text{H-H}) = 8.7$ Hz); 7.45 (2H, m, $^3J(\text{H-H}) = 8.6$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 6.3$ Hz).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.3$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.3$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.5$; $\text{C}_1 = 130.6$ (d, $^4J(\text{C-F}) = 3.7$ Hz); C_2 et $\text{C}_6 = 136.1$ (d, $^3J(\text{C-F}) = 7.6$ Hz); C_3 et $\text{C}_5 = 115.0$ (d, $^2J(\text{C-F}) = 19.9$ Hz); $\text{C}_4 = 164.3$ (d, $^1J(\text{C-F}) = 249$ Hz).

4.4.6. 2,4-difluoro-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [32]

Eb. (25 mmHg) = 110°C. RMN ^1H : (δ); 0.36 (3H, s); 1.20 (6H, t); 3.78 (4H, q); 6.7 (1H, d détriplé, $^3J(\text{H-F}) = 9.1$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 2.2$ Hz); 6.84 (1H, d détriplé, $^3J(\text{H-H}) = 8.7$ Hz, $^3J(\text{H-F}) = 8.7$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.8$ Hz); 7.56 (1H, t dédoublé, $^3J(\text{H-H}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 6.8$ Hz).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -3.4$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.2$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.5$; $\text{C}_1 = 117.0$ (d dédoublé, $^2J(\text{C-F}) = 30.0$ Hz, $^4J(\text{C-F}) = 3.7$ Hz); $\text{C}_2 = 167.6$ (d dédoublé, $^1J(\text{C-F}) = 244.7$ Hz, $^3J(\text{C-F}) = 11.7$ Hz); $\text{C}_3 = 103.2$ (d dédoublé, $^2J(\text{C-F}) = 24.0$ Hz, $^2J(\text{C-F}) = 29.5$ Hz); $\text{C}_4 = 165.0$ (d dédoublé, $^1J(\text{C-F}) = 251.0$ Hz, $^3J(\text{C-F}) = 12.4$ Hz); $\text{C}_5 = 111.2$ (d dédoublé, $^2J(\text{C-F}) = 19.8$ Hz, $^4J(\text{C-F}) = 3.2$ Hz); $\text{C}_6 = 137.5$ (d dédoublé, $^3J(\text{C-F}) = 9.5$ Hz, $^3J(\text{C-F}) = 13.1$ Hz).

4.4.7. 3,5-difluoro-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [31]

Eb. (25 mmHg) = 112°C. RMN ^1H : (δ); 0.22 (3H, s); 1.11 (6 H, t); 3.69 (4H, q); 6.72 (1H, t détriplé, $^3J(\text{H-F}) = 9.1$ Hz, $^4J(\text{H-N}) = 2.3$ Hz); 7.04 (2H, triplet dédoublé, $^3J(\text{H-F}) = 5.6$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 2$ Hz).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.6$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.1$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.6$; $\text{C}_1 = 139.7$ (t, $^3J(\text{C-F}) = 10$ Hz); C_2 et $\text{C}_6 = 116.0$ (d dédoublé, $^2J(\text{C-F}) = 15$ Hz, $^4J(\text{C-F}) = 7.3$ Hz); C_3 et $\text{C}_5 = 162.9$ (d dédoublé, $^1J(\text{C-F}) = 251.8$ Hz, $^3J(\text{C-F}) = 10.4$ Hz); $\text{C}_4 = 105.8$ (t, $^2J(\text{C-F}) = 25.1$ Hz).

4.4.8. 3-cyano-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [33]

Eb. (0,05 mmHg) = 85°C. RMN ^1H : (δ); 0.20 (3H, s); 1.08 (6H, t); 3.66 (4H, q); 7.29-7.35 (1H, m, $^3J(\text{H-H}) = 7.6$ Hz); 7.49-7.53 (1H, t dédoublé, $^3J(\text{H-H}) = 7.7$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.5$ Hz); 7.68-7.71 (1H, t dédoublé, $^3J(\text{H-H}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.2$ Hz); 7.76 (1H, t).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.4$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.2$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.6$; $\text{CN} = 118.9$; $\text{C}_1 = 137.69$; $\text{C}_2 = 137.3$; $\text{C}_3 = 112.1$; $\text{C}_4 = 113.2$; $\text{C}_5 = 128.4$; $\text{C}_6 = 138.0$.

4.4.9. 4-cyano-1-(diéthoxyméthylsilyl)benzène [34]

Eb. (0,1 mmHg) = 65°C. RMN ^1H : (δ); 0.22 (3H, s); 1.08 (6H, t); 3.67 (4H, q); 7.48-7.62 (4H, m).

RMN ^{13}C : (δ); $\text{SiCH}_3 = -4.5$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 18.1$; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3 = 58.6$; $\text{CN} = 118.6$; $\text{C}_1 = 141.3$; C_2 et $\text{C}_6 = 134.4$; C_3 et $\text{C}_5 = 131.0$; $\text{C}_4 = 113.5$.

Bibliographie et notes

- 1 Voir, par exemple, A. Lespagnol, *Chimie des Médicaments*, t. 3, Entreprise Moderne d'Édition, Technique et Documentation, Paris, 1975, p. 393.
- 2 C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 43.
- 3 I. Fleming, *Organic Silicon Chemistry*, dans D. Barton et W.D. Ollis (éds.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1979, p. 359.
- 4 D. Haebich et F. Effenberger, *Synthesis*, (1979) 841.
- 5 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Chemistry*, Butterworths, London, 1981.
- 6 J. Dunoguès, *Chemtech*, (1982) 373; J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 639.
- 7 W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- 8 B. Bennetau et J. Dunoguès, *Synlett*, 3 (1993) 171.
- 9 V. Snieckus, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 879 et références citées.
- 10 J.R. Kalman, J.T. Pinhey et S. Sternhell, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 5369.
- 11 K. Tamao, T. Kakui, M. Akita, T. Iwahara, R. Kanatani, J. Yoshida et M. Kumada, *Tetrahedron*, 39 (1983) 983.
- 12 K. Tamao, T. Hayashi et Y. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 795.
- 13 W.H. Atwell et G.N. Bokerman, (Dow Corning Corp.), *brevet américain*, 3, 772, 347 (1973).
- 14 H. Matsumoto et Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) C1.
- 15 H. Matsumoto, K. Yoshihiro, S. Nagashima, H. Watanabe et Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 409.
- 16 (a) H. Matsumoto et Y. Nagai, *brevet japonais*, 77/111, 549 (1977); cf. *Chem. Abstr.*, 88 (1978) 774454q; (b) Y. Nagai et H. Matsumoto, *brevet japonais*, 77/116, 442, (1977); cf. *Chem. Abstr.*, 89 (1978) 75400b.
- 17 H. Matsumoto, K. Shono et Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 145.
- 18 D. Azarian, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) C55.
- 19 C. Eaborn, R.W. Griffiths et A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 331.
- 20 Y. Hatanaka et T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 4715.
- 21 J. Rich, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5886.
- 22 P. Babin, B. Bennetau, M. Theurig et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) 135.
- 23 H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe et M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5493.
- 24 H. Watanabe, M. Kobayashi, Y. Koike, S. Nagashima, H. Matsumoto et Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 173.
- 25 J. Grobe, G. Henkel, B. Krebs et N. Voulgarakis, *Z. Naturforsch., Teil B*, 39 (1984) 341.
- 26 R. Filler, dans R.E. Banks (éd.), *Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1979, p. 123.
- 27 R. Filler et S.M. Naqui, *Biochemical Aspects of Fluorine Chemistry*, R. Filler et Y. Kobayashi (éds.), Kodansha, Tokyo, and Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 1982, p. 1.
- 28 Y. Kobayashi et T. Taguchi, *J. Synth. Org. Chem.*, 43 (1985) 1073.
- 29 K.A. Andrianov, T.N. Ganina et N.N. Sokolov, *Zh. Obshch. Khim.*, 26 (1956) 1691.

- 30 K. Tamao, M. Kumada et K. Maeda, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 321.
- 31 K. Kuroda et N. Ishikawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, 10 (1972) 1876; cf. *Chem. Abstr.* 78 (1975) 43571q.
- 32 Z.S. Shashkova, K.P. Grinevich et K.A. Andrianov, *Plasticheskie Massy*, 6 (1962) 18; cf. *Chem. Abstr.*, 61 (1964) 13340g.
- 33 E.J. Pepe, *brevet américain*, 2,975,204, (1961); cf. *Chem. Abstr.*, 55 (1961) P15417f.
- 34 A.I. Ponomarev, A.L. Klebanskii, Yu.A. Larionova et V.V. Bogdanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (1963) 316.