

UN NOUVEAU SYNTHON ORGANOSILICIE : LE BENZYLTRIMETHYLSILANE

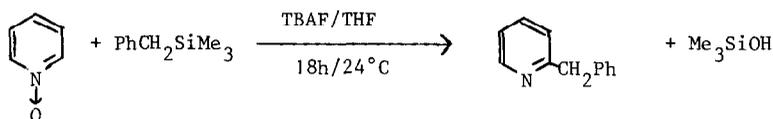
Bernard BENNETAU et Jacques DUNOGUES

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (LA 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France).

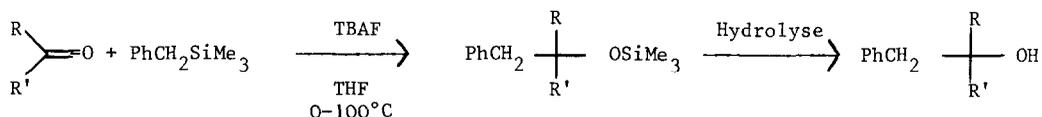
In the presence of tetrabutylammonium fluoride (TBAF) as the catalyst, benzyltrimethylsilane adds to aldehydes and ketones to afford, upon hydrolysis, the corresponding alcohols. The use of $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ as a general benzylation reagent is here reported for the first time.

Alors que les vinyl-, allyl-, éthylnyl etc... silanes d'une part [1] et les arylsilanes d'autre part [1,2] ont reçu de très nombreuses applications en synthèse, les benzylsilanes ont jusqu'ici été peu utilisés : comme la substitution électrophile est en général préférentielle au niveau du noyau aromatique, les chercheurs avaient plutôt orienté leurs travaux sur l'utilisation de PhCHSiMe_3 (engendré par action de BuLi sur $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$) [3,4] ce qui avait conduit à une synthèse de styrènes [3].

La publication d'un résultat récent concernant la benzylation réductrice de l'oxyde de pyridine (ou de quinooléine) [5] :

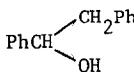
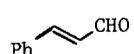
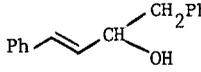
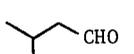
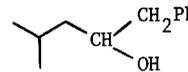
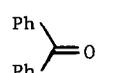
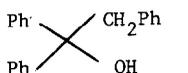
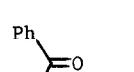
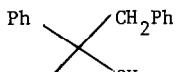
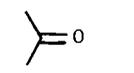
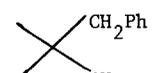


nous a conduits à envisager l'utilisation de $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ comme agent de benzylation. Nous avons ainsi réalisé l'addition de ce composé [6] à divers aldéhydes et cétones selon le schéma suivant :



Le catalyseur (2,5 mmol à partir d'une solution 1M de TBAF dans le THF est ajouté goutte à goutte, à 0° ou à température ambiante, au mélange de $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ (25 mmol) et de dérivé carbonyle (12 mmol), dans 15 ml de THF anhydre, dans les conditions indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1 - Benzylaton de dérivés carbonylés.

Dérivé carbonylé	Temps de réaction	Température de réaction	Produit obtenu après hydrolyse (ou après filtration sur SiO ₂ dans les 2 derniers cas)	(rdt : %)
PhCHO	12 h	Addition à temp. ambiante puis reflux du THF		92
	12 h	"		85
	3 h	"		68
	4 h	Addition à 0° puis température ambiante		85
	4 h	"		75
	4 h	"		61

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

°le benzyltriméthylsilane réagit comme un véritable organométallique mais qui est distillable et donc aisément purifiable.

°la benzylaton, dont le rendement n'a pas encore été optimisé, s'effectue en évitant les réactions secondaires habituellement observées avec les organométalliques classiques (formation de bibenzyle).

°le choix judicieux de benzylsilanes et d'autres substrats carbonylés permettant une cyclisation ultérieure ouvre des perspectives nouvelles dans la chimie des dérivés polycliques.

[1] a) T.H. Chan and I. Fleming, *Synthesis*, 1979, 761 ; b) J. Dunoguès, *Ann.Chim.Fr.*, 1983, 8, 135.

[2] D. Häbich and F. Effenberger, *Synthesis*, 1979, 841.

[3] D.J. Peterson, Brevets U.S. 3517042 (1967) et 3657373 (1972).

[4] J.J. Eisch and M.R. Tsai, *J. Organometal.Chem.*, 1982, V 225 (1), 5 et réf. citées.

[5] H. Vorbrüggen and K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Letters*, 1983, 24(9), 889.

[6] H. Gilman and F.J. Marshall, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1946, 65, 793.

(Received in France 17 July 1983)