

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PREPARATION ET ESSAIS DE DEDOUBLLEMENT ENZYMATIQUE D'ACETOXYMETHYL-ET HYDROXYMETHYLSILANES CHIRaux

N. E. Aouf^a; A. H. Djerourou^a; L. Blanco^b

^a Institut de chimie, Université de Annaba BP, Annaba, Algérie ^b Laboratoire des carbocycles, Cedex, France

To cite this Article Aouf, N. E. , Djerourou, A. H. and Blanco, L.(1994) 'PREPARATION ET ESSAIS DE DEDOUBLLEMENT ENZYMATIQUE D'ACETOXYMETHYL-ET HYDROXYMETHYLSILANES CHIRaux', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 88: 1, 207 — 215

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408036923

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408036923>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PREPARATION ET ESSAIS DE DEDOUBLERMENT ENZYMATIQUE D'ACETOXYMETHYL-ET HYDROXYMETHYLSILANES CHIRaux

N. E. AOUF,[†] A. H. DJEROUROU[†] et L. BLANCO*[‡]

[†]Institut de chimie, Université de Annaba BP: 12 El Hadjar, 23200 Annaba, Algérie; [‡]Laboratoire des carbocycles UA 478 du CNRS Batiment 420 Campus d'Orsay 91405, Orsay, Cedex, France

(Received January 25, 1994)

Divers acétoxyméthyl- et hydroxyméthylsilanes chiraux ont été synthétisés avec de bons rendements. Des essais de dédoublement enzymatique ont été tentés avec divers lipases et éstérases sur ces produits.

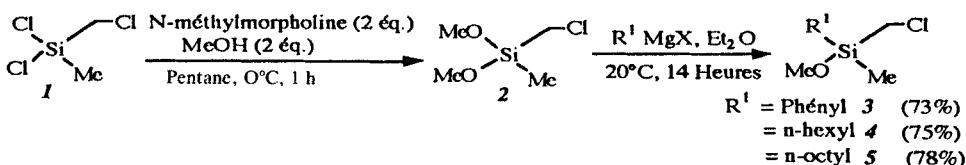
Various chirals acetoxymethyl- and hydroxyméthylsilanes were synthetized from commercially available chlorosilanes. Several enzymatic-catalyzed hydrolyses or transesterifications have been attempted on these products.

Key words: Esterases; lipases; silicium.

Dans un précédent article¹ nous avons montré que des composés silylés: les silapropane-diols disubstitués pouvaient être de bons substrats pour les hydrolases dans l'obtention de produits énantiomériquement purs par transestérification d'esters. Ceci nous a conduit à étendre cette étude à leurs homologues chiraux: les composés silylés ayant la fonction ester en α du silicium.

La synthèse des acétoxyméthyl- et hydroxyméthylsilanes a été réalisée à partir du (chlorométhyl)dichlorométhylsilane **1** commercial. Afin d'éviter la substitution lors de la première mono-étape de l'un des atomes de chlore liés au silicium par un organométallique, on a effectué la synthèse via le (chlorométhyl)diméthoxysilane **2** par analogie aux travaux de Tacke et Zielch sur la préparation d'organosilanes monofonctionnalisés chiraux.²

Le diméthoxysilane **2** a été préparé par addition du chlorosilane **1** à un mélange de méthanol et de N-méthylmorpholine dans le pentane à 0° et il a été purifié par distillation sous pression réduite après séparation par filtration des cristaux de chlorhydrate d'amine formés dans la réaction et évaporation du solvant.

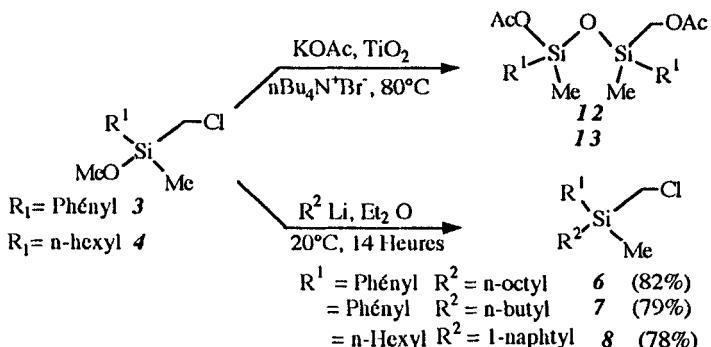


Dans cette réaction la N-méthylmorpholine est préférée à la triéthylamine car elle conduit à des cristaux de chlorhydrate de N-méthylmorpholine plus gros et moins hygroscopiques que ceux de chlorhydrate de triéthylamine ce qui rend la filtration plus aisée et conduit à un rendement plus élevé.

La réaction dans l'éther à 20°C du diméthoxysilane **2** avec 1,5 à 2 équivalents d'un réactif de Grignard dérivé du 1-bromohexane, du 1-bromo-octane ou du bromobenzène a conduit aux (chlorométhyl)méthoxysilanes **3-5** qui ont été purifiés par distillation sous vide après réaction de l'excès d'organomagnésien avec de l'éthanol, évaporation du solvant, addition de pentane au résidu et séparation des produits insolubles par filtration sous atmosphère neutre.

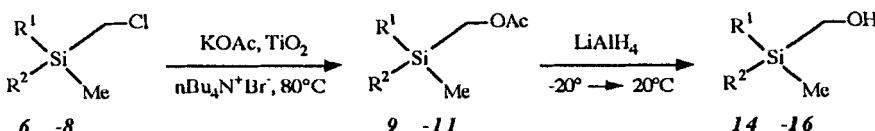
En dépit de l'excès de réactif de Grignard, il n'y a pas formation de quantités significatives de produits de disubstitution et les rendements des monométhoxysilanes 3-5 sont situés autour de 75%. Il est à noter que des essais de purification des monométhoxysilanes 3-5 par chromatographie sur gel de silice ont conduit à leur dégradation avec formation vraisemblablement des silanols correspondants.

Divers essais de réaction des monométhoxysilanes avec des réactifs de Grignard dans l'éther à reflux ou en présence de cyanure cuivreux³ n'ont pas permis de substituer le deuxième groupe méthoxy. Mais la réaction pendant une nuit à 20°C des phényl- et hexylsilane 3 et 4 avec des organolithiens préparés à partir du 1-bromo-octane, 1-bromobutane ou du 1-bromonaphthalène a conduit aux silanes tétrasubstitués 6-8 qui ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice après lavage du mélange réactionnel avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium.



La substitution de l'atome de chlore des chlorométhylsilanes **6–8** par un groupe acétoxy a été réalisée par réaction sans solvant à 80°C avec de l'acétate de potassium en présence d'un catalyseur de transfert de phase et de TiO₂.⁴ Les acétoxy-méthylsilanes **9–11** ainsi formés ont été isolés par lavage à l'éther du mélange réactionnel. Il est à noter que des essais de substitution de l'atome de chlore des (chlorométhyl) méthoxysilanes **3** et **4** par des groupes acétoxy dans les conditions de transfert de phase sans solvant n'ont pas permis de préparer les (acétoxyméthyl) méthoxysilanes désirés en vue de synthétiser les (hydroxyméthyl) méthoxysilanes mais ont conduit aux disilylethers **12** et **13**.

Le traitement à 20°C des acétates **9-11** par une solution de LiAlH₄ dans l'éther, exempté d'impuretés insolubles, a finalement conduit, après addition de sulfate de sodium humide et extraction avec un mélange éther-dichlorométhane, aux hydroxyméthylsilanes **14-16**.



Les esters et alcools ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice et les rendements des différents produits sont rassemblés dans le Tableau I:

TABLEAU I

Préparation des acétoxyméthyl- et hydroxyméthylsilanes chiraux **9–11** et **14–16** ($R^1R^2MeSi—CH_2X$)

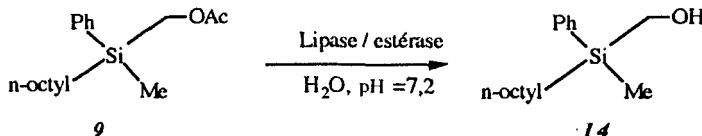
R ¹	R ²	Acétoxyméthylsilanes (X = OAc)*		Hydroxyméthylsilanes (X = H)**	
		N°	Rdt (%)	N°	Rdt (%)
Phényl	n-Octyl	9	85	14	85
Phényl	n-Butyl	10	86	15	85
n-Hexyl	1-Naphthyl	11	84	16	86

Comme précédemment, les rendements de ces deux dernières étapes

Comme précédemment, les rendements de ces deux dernières étapes sont satisfaisants (84–86%). Le rendement global de la synthèse des (hydroxyméthyl) silanes chiraux **14–16** est ainsi voisin de 65% (5 étapes) à partir du (chlorométhyl) dichlorométhylsilane **1** commercial.

Essais d'Hydrolyse Enzymatique de l'(Acétoxyméthyl)méthyloctylphénylsilane

Pour effectuer des essais d'hydrolyse catalysée par les lipases et les estérases, nous avons choisi l'(acétoxyméthyl)méthyloctylphénylsilane **9**. A chaque essai 150 mg de ce produit ont été ajoutés à une solution obtenue par dissolution d'estérase ou de lipase non purifiée (250 g) dans l'eau (10 cm³). Le pH a été maintenu à 7,2 par addition automatique de soude (2N) et si nécessaire, à l'aide d'un pH-stat. Après un certain temps de réaction, la phase aqueuse a été extraite plusieurs fois avec de l'éther. Après évaporation du solvant, le composé de départ **9** et l'alcool d'hydrolyse **14** ont été séparés par chromatographie sur une colonne de gel de silice. Les excès énantiomériques ont été déterminés par RMN ¹H en présence du complexe chiral Eu(hfc)₃.



Dans le Tableau II sont regroupés les résultats des essais effectués avec la lipase pancréatique de porc (LPP), de *Candida cylindracea* (LCC), de *Pseudomonas*

TABLEAU II

Essais d'hydrolyse de l'(acétoxyméthyl) méthyoctylphényl silane **9** en présence de lipase ou d'estérase

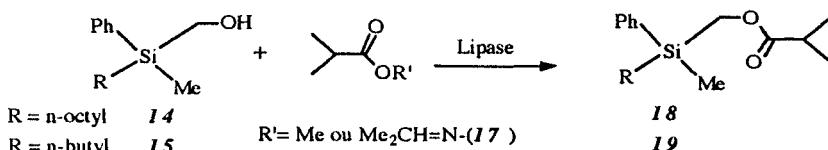
N°	Enzyme	t (h)	Rendement (%)		Excès énantiomérique (%)	
			Ester 9	Alcool 14	Ester 9	alcool 14
1	LCC	4	~ 100	0		
2	LP	4	~ 100	0		
3	LPP	4	~ 100	0		
4	LCV	4	~ 100	0		
5	EFC	26	67	26	0	0
6	EFP	30	60	32	0	0

cepacia (LP) et de *Chromobacterium viscosum* (LCV) et les poudres acétoniques de foie de porc (EFP) et de foie de cheval (EFC).

Avec les quatre lipases, on a constaté après plusieurs heures de réaction que la consommation de soude était pratiquement nulle et l'ester de départ a été récupéré inchangé. Par contre, en présence d'estérase, il y a formation lente de l'alcool **14** et les réactions se sont bloquées après consommation d'environ 30% de la quantité théorique de soude correspondant à l'hydrolyse totale de l'ester de départ **9**. L'ester **9** non consommé et l'alcool **14** s'étant avérés être racémiques, on n'a pas poursuivi ces essais d'hydrolyse.

Essais de Transestérification Avec des Mono(hydroxyméthyl)silanes

Par analogie aux conditions ayant permis d'effectuer la transestérification énantiométrique d'esters avec les 2-silapropane-1,3 diols,¹ on a traité les monohydroxyméthylsilanes **14** et **15** d'une part avec l'-O-isobutyrylacétone **17** (1,5 équivalents) dans le diisopropyléther à 40°C en présence de lipase pancréatique de porc ou de lipase de *Pseudomonas cepacia* (LP) et d'autre part avec l'isobutyrate de méthyle à 20° en présence de lipase de *Candida cylindracea* (LCC). Les réactions ont été suivies par chromatographie en phase vapeur et elles ont été arrêtées quand le taux de conversion (c) se situait entre 30 et 45%. L'alcool de départ et l'isobutyrate correspondant ont été séparés par chromatographie sur une colonne de gel de silice, après évaporation du solvant de la réaction et leurs excès énantiométriques ont été mesurés par RMN ¹H en présence du complexe chiral Eu(hfc)₃.



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.

TABLEAU III
Essais de transestérifications de $\text{Me}_2\text{CHCO}_2\text{R}'$ avec $\text{PhMeRSiCH}_2\text{OH}$ catalysées par des lipases

N°	R	R'	Hydrolase*	t (h)	T°C	C (%)**	excès (ee)	
							ester	alcool
1	Octyl	-N=C(Me) ₂	LP	140	40	35	6	5
2	Octyl	-N=C(Me) ₂	LPP	120	40	32	8	5
3	Octyl	Méthyl	LCC	96	-20	40	0	0
4	Butyl	-N=C(Me) ₂	LP	450	40	40	20	15
5	Butyl	-N=C(Me) ₂	LPP	250	40	40	~2	~2
6	Butyl	Méthyl	LCC	96	-20	45	0	0

* Les réactions sont effectuées dans iPr_2O avec LP et LPP et dans l'isobutyrate de méthyle avec LCC

** Conversion mesurée par CPV sur colonne capillaire.

Il apparaît que les réactions avec LCC ont conduit à des produits racémiques. Avec LP et LPP, les réactions sont légèrement énantiométriques.

La meilleure discrimination entre les énantiomères a été observée dans le cas du 2-sila hexan-1-ol **16** en utilisant la lipase pancréatique de porc mais les résultats sont globalement très médiocres.

Quelques essais de transestérification effectués avec la lipase de *Chromobacterium viscosum* (LCV) ont montré que les réactions sont encore plus lentes que celles rapportées ci-dessus: après 10 jours de réaction le pic de l'ester ne représente que 1% du mélange réactionnel.

On n'a pas poursuivi cette étude sur la transestérification avec des mono(hydroxyméthyl) silanes à cause de leur manque de réactivité et des mauvais excès énantiométriques généralement observés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériels

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 682, avec des cellules en chlorure de sodium à épaisseur fixe pour les solutions et des fenêtres en chlorure de sodium pour les produits liquides en film. Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire (CPSIL 5; 25m) de type G/C MS R10-10. On a utilisé l'ionisation par impact électronique (70 eV). Les spectres R.M.N. ¹H et du ¹³C ont été enregistrés avec des spectromètres Brucker AC200 (200 MHz), Brucker AC250 (250; 62,5) MHz et Brucker AM250 (250; 62,5) MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en ppm par rapport au tétraméthylsilane et le pic résiduel du solvant est utilisé comme référence interne. Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire de micro-analyses (I.C.S.N) de Gif-sur-Yvette. Les réactions d'hydrolyse enzymatique ont été menées à l'aide d'un pH-stat constitué d'un Multi-Dosimat E415 Metrohm Herisan, couplé à un PH-mètre E512 Metrohm Herisan.

Solvants et Réactifs

La diisopropylamine, la N-méthyl morpholine, la triéthylamine sont purifiées par distillation sur l'hydride de calcium (CaH₂) sous gaz inerte. L'éther éthylique est distillé sur hydride de lithium et d'aluminium et stocké sur tamis 4Å. Le tétrahydrofurane est distillé sur le radical anion de la benzophénone. L'hexane et le pentane sont distillés sur P₂O₅. Le n-butyllithium (nBuLi) en solution dans l'hexane est commercial (Aldrich) et il a été dosé avant usage. Les préparations enzymatiques ont été utilisées sans aucune modification préalable.

Liste et Provenance des Enzymes

Lipase pancréatique de foie de porc: Sigma (L3126); Lipase de *Candida cylindracea*: Sigma (L1754); Lipase de *Pseudomonas cepacia*: Amano (Lipase P); Lipase de *Chromobacterium viscosum*: Toyo Jozo, Ltd.; Lipase de *Mucor michei*: Novo (Lipozyme); Poudre acétonique de foie de porc: Sigma; Poudre acétonique de foie de cheval: Sigma.

Préparation du (chlorométhyl)diméthoxyméthylsilane 2. 150 ml de pentane et 3 ml (14,24 mmoles, d = 1,28) de (chlorométhyl)dichlorométhyl silane sont placés dans un ballon bicol de 250 ml, muni d'une part, d'un robinet terminé par un rôrage mâle et d'autre part, d'un chandelier à trois branches portant deux ampoules à brome et un thermomètre basse température, maintenu sous argon, et équipé d'une agitation magnétique. Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain glace-sel à -10°C puis, on ajoute, goutte à goutte, simultanément à l'aide des ampoules à brome, d'une part 3,128 ml (28,5 mmoles, d = 0,92) de N-méthylmorpholine et d'autre part 1,2 ml (28,5 mmoles, d = 0,79) de méthanol pendant 10 mn. Après 30 minutes d'agitation, on laisse la température du mélange revenir à 20°C. 20 minutes après on arrête la réaction et le mélange est filtré sous pression d'argon, et le pentane est ensuite distillé. On isole 1,75 g de (chlorométhyl)diméthoxyméthylsilane 2.

I.R. (film) (cm⁻¹): 1260 (m, ν_{Si-C}); 1090 (F); 800 (m, ν_{Si-C}); 680 (ff); 650 (ff).

R.M.N.: ¹H (C₆D₆) (250 MHz) δ (ppm): 3,28 (s, 6H); 2,56 (s, 2H); 0,14 (s, 3H).

^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -7,04 (Si— CH_3); 26,29 (Si— CH_2 —Cl); 50,40 (Si—O— CH_3).
Masse: M = 154; m/e (int. rel.): 155 (0,04, M $^+$); 154 (0,04, M $^+$); **105** (100, M $^+$ -49); 75 (44).

Préparation des (chlorométhyl) méthoxyméthylsilanes 3–5. Dans un ballon tricol de 100 ml, équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre basse température et d'un bouchon à jupe rabattable et maintenu sous légère pression d'argon, on introduit 30 ml d'éther et 1,54 g (10 mmoles) de (chlorométhyl)diméthoxyméthylsilane. Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain glace-sel à -10°C. 12,5 ml d'une solution de d'organomagnésien 0,8 M dans l'éther sont ajoutés, goutte à goutte, en 15 minutes à l'aide de l'ampoule à brome. Après 30 minutes d'agitation on laisse le mélange revenir à température ambiante et 12 heures après, celui-ci est jeté dans un erlen contenant de l'éther, une solution d'eau saturée de carbonate de sodium et de la glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois (3×25 ml) avec de l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau jusqu'à neutralité, séchées sur sulfate de sodium. Après concentration sous pression réduite, on isole le (chlorométhyl)méthoxyméthylsilane par distillation.

(Chlorométhyl)méthoxyméthylphénylsilane 3.

I.R. (film) (cm^{-1}): **1260** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1120 (F); 1090 (F); 830 (m); **810** (FF, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 690 (m).
R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,68–7,56 (m, **2H**); 7,51–7,34 (m, **3H**); 3,59 (s, **3H**); 3,14–2,96 (système AB, J = 14,2 Hz, **2H**); 0,56 (s, **3H**).
Masse: M = **202**, **200**; m/e (int. rel.): 202 (0,5, M $^+$); 201 (0,28, M $^+$); 200 (1,28, M $^+$); 152 (12); **151** (100); 121 (43); 59 (21).

(Chlorométhyl)hexylméthoxyméthylsilane 4.

I.R. (film) (cm^{-1}): **1260** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1090 (F); **810** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$).
R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 3,51 (s, **3H**); 2,83 (s, **2H**); 1,23–1,51 (m, **8H**); 0,83–0,96 (m, **3H**); 0,75 (t_c, J = 7,6 Hz, **2H**); 0,23 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -5,66 (Si— CH_3); 13,03; 14,05; 22,52; 28,29; 29,67; 31,91; 32,96; 51,91 (Si—O— CH_3).
Masse: M = **210**, **208**; m/e (int. rel.): M $^+$ absent; 190 (0,05, M $^+$ -15); 189 (0,05, M $^+$ -15); 159 (50, M $^+$ -49); **75** (100); 59 (13).

(Chlorométhyl)méthoxyméthyloctylsilane 5.

I.R. (film) (cm^{-1}): **1250** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1090 (F); **810** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$).
R.M.N.: ^1H (C_6D_6) (200 MHz) δ (ppm): 3,26 (s, **3H**); 2,58 (s, **2H**); 1,48–1,16 (m, **12H**); 1,00–0,84 (t_c, J = 6,2 Hz, **3H**); 0,71–0,59 (t_c, J = 7,9 Hz, **2H**); 0,12 (s, **3H**). ^{13}C (C_6D_6) (200 MHz) δ (ppm): -5,60 (Si— CH_3); 13,42; 14,32; 23,09; 28,41; 28,94; 29,63; 30,15; 32,29; 33,67; 50,78 (Si—O— CH_3).

Préparation des (chlorométhyl)méthylsilanes 6–8. Dans un ballon tricol de 100 ml, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre basse température, d'un bouchon à jupe rabattable et maintenu sous légère pression d'argon, on introduit 25 ml d'éther et le (chlorométhyl)méthoxyméthylsilane. Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain sel-glacé à -10°C et 12,6 ml d'une solution d'organolithium 0,6 M dans l'éther sont ajoutés, goutte à goutte, en 15 minutes. Après 60 minutes d'agitation, on laisse la température revenir à 20°C et 12 heures après, on filtre le mélange de la réaction et on jette le filtrat dans un mélange d'éther et d'eau saturée de carbonate de sodium en présence de glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois avec de l'éther (50 ml). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité, séchées sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Après chromatographie du résidu sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 99/1), on isole le (chlorométhyl)méthylsilane.

Synthétisé à partir de l{octyllithium sur le phényl(chlorométhyl)silane 2.

I.R. (film) (cm^{-1}): **1250** (f, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); **800** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$).
R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,68–7,56 (m, **2H**); 7,51–7,34 (m, **3H**); 3,07–2,96 (système AB, J = 13,8 Hz, **2H**); 1,47–1,09 (m, **12H**); 1,01–0,79 (m, **5H**); 0,43 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): -6,27 (Si— CH_3); 12,41; 14,13; 22,69; 23,49; 29,21; 29,38; 29,73; 31,92; 33,53; 127,17; 129,60; 133,96.

Masse: M = **284**, **282**; m/e (int. rel.): M $^+$ absent; 234 (10, M $^+$ - CH_2Cl); 233 (43, M $^+$ -49); 169 (6, M $^+$ -Octyl); **121** (100); 91 (16).

Butyl(chlorométhyl)méthylphénylsilane 7.

I.R. (film) (cm^{-1}): 3060 (ff); 3040 (ff); 3020 (ff); 2960 (F); 2920 (FF); 2860 (F); 1480 (ff); 1460 (f); 1430 (m); **1250** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1110 (m); 810 (m); **790** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 730 (m); 690 (F); 660 (ff).
R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 7,66–7,46 (m, **2H**); 7,49–7,32 (m, **3H**); 3,09–2,94 (système AB, J = 14,7 Hz, **2H**); 1,48–1,24 (m, **4H**); 1,04–0,82 (m, **5H**); 0,42 (s, **3H**).
Masse: M = **228**, **226**; m/e (int. rel.): 228 (0,74, M $^+$); 227 (0,44); 226 (2,06, M $^+$); **177** (100); 141 (13); 122 (11); 121 (84); 91 (24); 65 (18); 63 (17); 43 (17).

*(Chlorométhyl)hexylméthyl-(*I*-naphthyl)silane 8.*I.R. (film) (cm^{-1}): **1260** (F, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); **810** (F, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 870 (FF).R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 8,09–7,74 (m, **3H**); 7,34–7,28 (m, **1H**); 7,60–7,40 (m, **3H**); 3,21–3,16 (système AB, $J = 12.2$ Hz, **2H**); 1,49–1,07 (m, **10H**); 0,96–0,80 (m, **3H**); 0,59 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (50,3 MHz) δ (ppm): –4,54 (Si— CH_3); 13,68; 14,05; 22,51; 22,75; 23,64; 29,96; 31,34; 33,08; 125,05; 125,46; 125,94; 127,49; 129,23; 130,39; 134,26.Masse: M = **304**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 306 (2,41, M^+); 305 (2,21, M^+); 304 (7,41, M^+ -49); 255 (17,41, M^+ -49); 183 (30,93); **171** (100).

Préparation des acétoxyméthylsilanes 9–11. Dans un ballon de 50 ml, équipé d'une agitation magnétique, sont mélangés le (chlorométhyl)méthylsilane (5,32 mmoles), 1,15 g (11,70 mmoles) d'acétate de potassium finement pulvérisé. 168 mg (20% en moles de R-X) de dioxyde de titane TiO_2 et 34,6 mg (1% en mole de R-X) de bromure tétrabutylammonium (TBAB). Le ballon, fermé à l'aide d'un bouchon à jupe rabattable, est placé dans un bain de silicium à 80°C pendant 4 heures. Après refroidissement, on ajoute 1 à 2 g de silice et 10 ml d'éther. Le mélange est agité pendant 15 minutes puis filtré sur cérite et la partie insoluble est lavée plusieurs fois avec de l'éther. Après évaporation du solvant et chromatographie sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 95/5), on isole l'acétoxyméthylsilane.

*I-Acétoxy-2-méthyl-2-phényl-2-siladécane 9.*I.R. (film) (cm^{-1}): **1740** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); **1250** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1220 (F); **810** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 730 (f); 690 (m).R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,59–7,47 (m, **2H**); 7,42–7,31 (m, **3H**); 4,01 (s, **2H**); 2,03 (s, **3H**); 1,46–1,13 (m, **12H**); 0,95–0,79 (m, **5H**); 0,43 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): –6,39 (Si— CH_3); 12,54; 14,04; 20,77 —O—C(O)CH₃; 22,59; 23,42; 29,12; 31,82; 33,45; 55,84 (Si— CH_2 —O—C(O)); 127,82; 129,37; 133,88; 172,42 ($\text{C}=\text{O}$).Masse: M = **306**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 291 (3,04, M^+ -15); 229 (15, M^+ -77); 194 (23); **193** (100, M^+ -113); 151 (23); 121 (52).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 70,53; H, 9,87; Trouvée en % = C, 70,36; H, 9,83.

*I-Acétoxy-2-méthyl-2-phényl-2-silahexane 10.*I.R. (film) (cm^{-1}): **1750** (F, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); **1250** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1220 (F); **810** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 700 (f).R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,52–7,48 (m, **2H**); 7,44–7,31 (m, **3H**); 4,01 (s, **2H**); 2,04 (s, **3H**); 1,45–1,25 (m, **4H**); 0,98–0,72 (m, **5H**); 0,34 (s, **3H**).Masse: M = **250**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 235 (19, M^+ -15); 194 (15); **193** (100, M^+ -57); 173 (23, M^+ -77); 121 (51); 43 (81).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 67,15; H, 8,86; Trouvée en % = C, 66,90; H, 8,63.

*I-Acétoxy-2-méthyl-2-(*I*-naphthyl)-2-silaoctane 11.*I.R. (film) (cm^{-1}): **1750** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1290 (F); **1260** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); **800** (F, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 780 (F).R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 8,11–8,01 (m, **1H**); 7,94–7,82 (m, **2H**); 7,74–7,66 (m, **1H**); 7,59–7,51 (m, **3H**); 4,29–4,10 (système AB, $J = 12.4$ Hz, **2H**); 2,05 (s, **3H**); 1,47–1,02 (m, **8H**); 1,15–1,02 (m, **2H**); 0,97–0,76 (m, **3H**); 0,55 (s, **3H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): –4,73 (Si— CH_3); 13,85; 14,02; 20,73 (O=C— CH_3); 22,47; 23,65; 31,33; 33,10; 56,35 (Si— CH_2 —O₂C); 125,04; 125,44; 125,85; 127,80; 129,10; 130,27; 134,26; 172,10 ($\text{C}=\text{O}$).Masse: M = **328**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 313 (3,14, M^+ -15); 244 (18); **243** (100, M^+ -85); 201 (16, M^+ -127); 183 (86); 171 (37); 43 (25).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 73,17; H, 8,53; Trouvée en % = C, 73,26; H, 8,61.

*bis((Acétoxyméthyl)méthylphénylsilyl)éther 12.*I.R. (film) (cm^{-1}): **1740** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); **1260** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1220 (F); **790** (F, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 600 (ff).R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,47–7,60 (m, **4H**); 7,30–7,50 (m, **6H**); 3,96 (s, **4H**); 2,00 (s, **6H**); 0,48 (s, **6H**). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): –4,73 (Si— CH_3); 13,85; 14,02; 20,73 (O=C— CH_3); 22,47; 23,65; 31,33; 33,10; 56,35 (Si— CH_2 —O₂C); 125,04; 125,44; 125,85; 127,80; 129,10; 130,27; 134,26; 172,10 ($\text{C}=\text{O}$).Masse: M = **402**; m/e (int. rel.): M^+ absent; 387 (2,87, M^+ -15); 330 (17,82); 329 (62,64, M^+ -73); 325 (11,49, M^+ -77); **209** (100); 91 (39,66); 43 (24,71).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 59,70; H, 6,46; Trouvée en % = C, 59,66; H, 6,52.

*di(Acétoxyméthyl)hexylméthylsilyl)éther 13.*I.R. (film) (cm^{-1}): 2960 (F); 2920 (FF); 2860 (F); **1750** (FF, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$); 1470 (m); 2420 (m); 1370 (F); 1290 (FF); **1250** (F, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$); 1220 (F); 1180 (f); 1070 (FF); 1020 (F); 820 (m); **790** (m, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$).

R.M.N.: ^1H (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 3,73 (s, 4H); 2,07 (s, 6H); 1,16–1,45 (m, 8H); 0,84–0,93 (t_c, J = 6,6 Hz, 3H); 0,52–0,71 (t_c, J = 8,1 Hz, 2H); 0,14 (s, 3H).

Masse: M = 418; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 403 (8,67, M⁺-15); 347 (10,67); 346 (29,67); 345 (54,67, M⁺-73); 333 (100, M⁺-85); 219 (32,33); 43 (50,67).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 57,41; H, 10,04; Trouvée en % = C, 57,48; H, 10,12.

Préparation des hydroxyméthylsilanes 14–16. Dans un ballon tricol de 100 ml, équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre basse température, d'un bouchon à jupe rabattable et maintenu sous légère pression d'argon, on introduit 40 ml d'éther. Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain carboglace-acétone à -20°C et 11 ml d'une solution 0,9 M de LiAlH₄ dans l'éther sont ajoutés à l'aide d'une seringue. Après 10 minutes d'agitation, on ajoute, goutte à goutte, une solution de l'acétoxyméthylsilane (2,61 mmoles) dans 10 ml d'éther en 10 minutes, à l'aide d'une ampoule à brome. Après 30 minutes d'agitation, on enlève le bain de carboglace-acétone et on laisse la solution revenir à température ambiante puis, 2 heures après, on introduit très lentement, quelques grammes (2 à 3 g) de Na₂SO₄ imbiber d'eau pour éliminer l'excès de LiAlH₄ restant. Après 30 minutes d'agitation, 10 ml d'eau sont ajoutés très lentement au mélange réactionnel et 10 minutes après on filtre sur céléite. Après décantation, la phase aqueuse est extraite par de l'éther (3 × 10 ml) et la partie insoluble sur le fritté est lavée abondamment avec de l'éther. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Une flash chromatographie du résidu sur une colonne de gel de silice (éluant: éther) permet d'isoler le mono hydroxyméthylsilane.

2-Méthyl-2-phényl-2-siladécan-1-ol 14.

I.R. (film) (cm⁻¹): 3340 (m, ν_{O—H}); 1250 (f, ν_{Si—C}); 800 (f, ν_{Si—C}); 690 (m).

R.M.N.: ^1H (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 7,54–7,50 (m, 2H); 7,46–7,31 (m, 3H); 3,67 (système AB, J = 15,2 Hz, 2H); 1,61–1,56 (m, 1H, OH); 1,49–1,16 (m, 12H); 0,98–0,79 (m, 5H); 0,34 (s, 3H). ^{13}C (CDCl₃) (50 MHz) δ (ppm): -6,86 (Si—CH₃); 12,20; 14,08; 22,62; 23,60; 29,194; 31,86; 33,58; 54,37 (Si—CH₂—OH); 127,89; 129,28; 134,03; 136,18.

Masse: M = 264; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 233 (1,17, M⁺-31); 138 (16); 137 (100); 121 (15).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 72,27; H, 10,60; Trouvée en % = C, 72,33; H, 10,58.

2-Méthyl-2-phényl-2-Silahexan-1-ol 15.

I.R. (film) (cm⁻¹): 3340 (m, ν_{O—H}); 1250 (m, ν_{Si—C}); 1000 (m), 870 (f); 800 (m, ν_{Si—C}).

R.M.N.: ^1H (CDCl₃) (200 MHz) δ (ppm): 7,66–7,53 (m, 2H); 7,46–7,34 (m, 3H); 3,62–3,56 (système AB, J = 16,8 Hz, 2H); 1,48–1,26 (m, 4H); 1,08–1,26 (s, 1H, OH); 0,98–0,76 (m, 5H); 0,37 (s, 3H). ^{13}C (CDCl₃) (62,9 MHz) δ (ppm): -6,85 (Si—CH₃); 11,96; 13,69; 25,82; 26,54; 54,4 (Si—CH₂—OH); 127,92; 129,30; 134,04; 136,19.

Masse: M = 208; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 193 (1,12, M⁺-15); 151 (15,63, M⁺-57); 121 (100).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 69,23; H, 9,61; Trouvée en % = C, 69,19; H, 9,55.

2-Méthyl-(1-naphtyl)-2-silaocan-1-ol 16.

I.R. (film) (cm⁻¹): 3360 (m, ν_{O—H}); 1250 (m, ν_{Si—C}); 820 (m); 790 (F, ν_{Si—C}); 780 (F).

R.M.N.: ^1H (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): 8,22–8,11 (m, 1H); 7,34–7,02 (m, 2H); 7,34–7,24 (m, 1H); 7,67–7,43 (m, 3H); 3,85 (s, 2H); 1,69–1,21 (m, dont OH, 9H); 1,21–1,04 (m, 2H); 1,04–0,83 (m, 3H); 0,59 (s, 3H). ^{13}C (CDCl₃) (250 MHz) δ (ppm): -5,15 (Si—CH₃); 13,47; 13,99; 22,45; 23,74; 31,33; 33,13; 54,69 (Si—CH₂—OH); 125,04; 125,32; 125,74; 127,83; 129,01; 130,00; 133,29; 134,27; 134,41; 137,14.

Masse: M = 286; m/e (int. rel.): 286 (3,60, M⁺); 255 (8,6, M⁺-31); 201 (19,65, M⁺-85); 171 (100).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 75,52; H, 9,09; Trouvée en % = C, 75,45; H, 9,05.

Transestérification avec les mono(hydrométhyl)silanes 14 et 15 en présence de lipase. Dans un pilulier en verre, on traite 25 mg d'hydroxyméthylsilane 14 ou 15 avec soit 300 mg de LCC et 1 ml d'isobutyrate de méthyle à -20°C, soit 300 mg de LP ou LPP et 50 mg d'O-isobutyrylacétomé 17 dans 1 ml de diisopropyléther à 40°C.

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur et celle-ci est arrêtée lorsque le taux de transformation apparaît situé entre 30 et 40%. Le mélange réactionnel est filtré sur céléite et après avoir lavé abondamment la partie insoluble avec de l'éther. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un rotavapor. Les produits de la réaction sont séparés par chromatographie sur une colonne de gel de silice (éluant: pentane/éther = 90/10).

1-Isobutyryloxy-2-méthyl-2-phényl-2-siladécane 18.

I.R. (film) (cm⁻¹): 1730 (FF, ν_{C=O}); 1250 (m, ν_{Si—C}); 800 (F, ν_{Si—C}); 700 (F).

R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (250 MHz) δ (ppm): 7,56–7,47 (m, 2H); 7,42–7,33 (m, 3H); 4,00 (s, 2H); 2,53 (hp, $J = 6,9$ Hz, 1H); 1,46–1,17 (m, 12H); 1,13 (d, $J = 6,9$ Hz, 6H); 0,96–0,78 (m, 5H); 0,35 (s, 3H). ^{13}C (CDCl_3) (62,9 MHz) δ (ppm): –6,29 (Si—CH₃); 12,69; 14,09; 19,07; 22,64; 23,51; 29,19; 29,68; 31,88; 33,54; 34,10; 55,61 (Si—CH₂—O); 127,83; 129,37; 133,70.

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 71,85; H, 8,18; Trouvée en % = C, 71,81; H, 8,23.

1-Isobutyryloxy-2-méthyl-2-phényl-2-silahexane 19

I.R. (film) (cm^{-1}): 1740 (F, $\nu_{\text{C=O}}$); 1250 (f, $\nu_{\text{Si-C}}$); 800 (m, $\nu_{\text{Si-C}}$); 700 (F).

R.M.N.: ^1H (CDCl_3) (200 MHz) δ (ppm): 7,66–7,53 (m, 2H); 7,46–7,34 (m, 3H); 4,01 (s, 2H); 2,51 (hp, $J = 7,0$ Hz, 1H); 1,06–1,46 (m, 10H) dont à 1,23 (d, $J = 7,1$ Hz, 6H); 0,96–0,73 (m, 5H); 0,37 (s, 3H).

Masse: M = 278; m/e (int. rel.): M⁺ absent; 263 (6,91, M⁺-15); 221 (100, M⁺-57); 201 (27, M⁺-77); 184 (13); 151 (23); 123 (11); 122 (14); 121 (77); 105 (20); 91 (15); 71 (14); 43 (37).

Analyse élémentaire: Calculée en % = C, 69,06; H, 9,35; Trouvée en % = C, 69,11; H, 9,28.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame le Dr. Jacqueline Seyden-Penne pour ses fructueuses discussions.

RÉFÉRENCES

1. A. Djerourou et L. Blanco, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6325 (1991), et références citées.
2. a) R. Tacke, H. Hengelsberg et H. Zilch, *J. Organomet. Chem.*, **379**, 211 (1989). b) R. Tacke et H. Zilch, L'Actualité Chimique, Mars 1986, et références citées.
3. P. J. Lennon, D. P. Marck et Q. E. Thompson, *Organometallics*, **8**, 1121 (1989).
4. J. Barry, G. Bram, G. Decodts, A. Loupy, P. Pigeon et J. Sansoulet, *Tetrahedron*, **39**, 2673 (1983).