

Preliminary communication

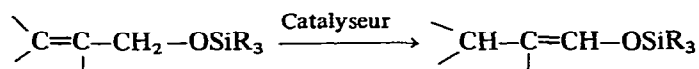
Nouvelle méthode d'obtention d'énoxysilanes

ROLLAND BOURHIS et EMILE FRAINNET

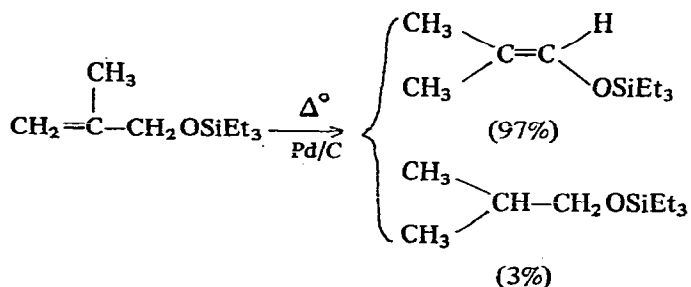
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33 - Talence (France)

(Reçu le 13 février 1971)

Une nouvelle voie de préparation de composés énoxysiliciés nous a permis d'obtenir ceux-ci avec d'excellents rendements; elle consiste en une isomérisation des composés de type allyloxysilane par chauffage au contact d'un catalyseur métallique:



Nous avons ainsi obtenu 9.2 g d'isobutén oxytriéthylsilane à partir de 10 g de méthallyloxytriéthylsilane par chauffage, 12 heures à 200°C, sur 0.1 g de charbon palladié à 10%, en atmosphère d'argon. L'évolution de l'isomérisation peut être suivie par spectrométrie RMN (Fig.1).



L'isomérisation de l'allyloxytriéthylsilane, dans les mêmes conditions opératoires, conduit au mélange des deux isomères géométriques du propénoxytriéthylsilane. L'étude chromatographique et RMN nous a permis de préciser que le mélange formé était constitué par 70% de forme *cis* et 30% de forme *trans*.

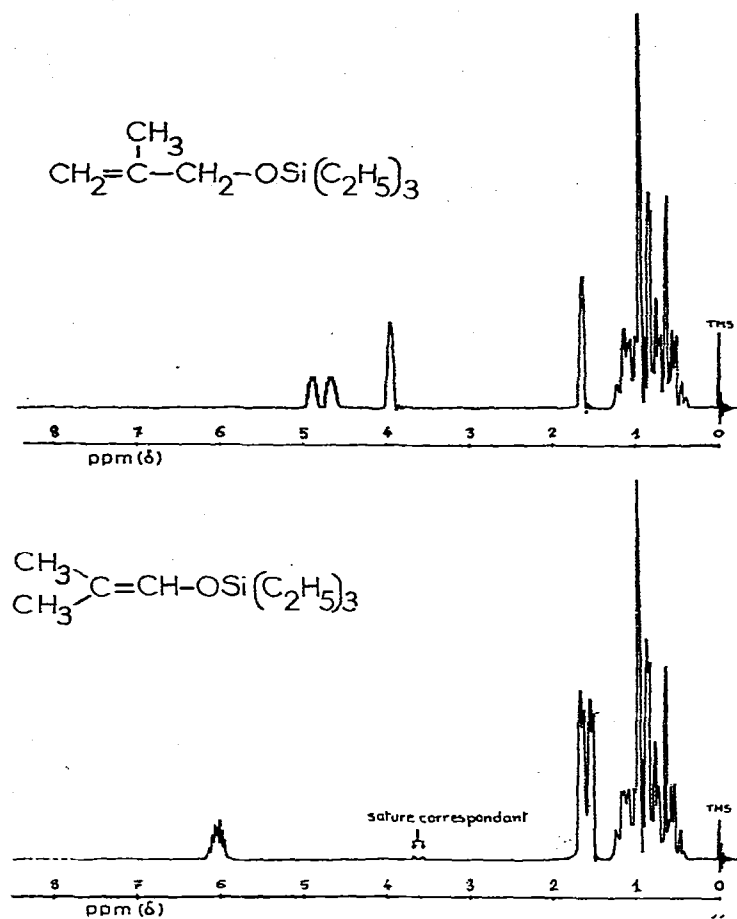
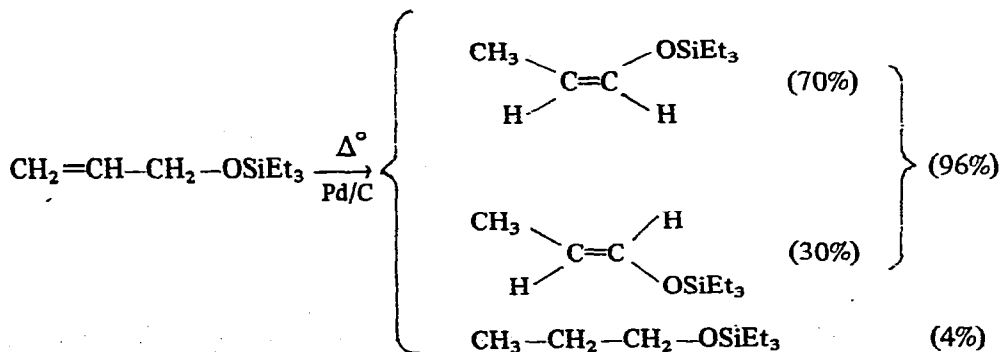


Fig.1. Emplacement des Spectres RMN.



Lors du chauffage d'autres composés de type allyloxytriéthylsilane primaire: $\text{trans-R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OSiEt}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}$), en présence du catalyseur, nous avons de même observé la formation prépondérante de l'énoxysilane de forme *cis*.

Notons que le composé énoxysilicié obtenu est, dans tous les cas, accompagné d'une petite quantité du composé saturé correspondant; le pourcentage de ce dernier peut varier entre 0 et 4%.

Les allyloxysilanes de départ ont été préparés: soit selon la méthode qu'ont utilisée Dolgov, Kharitonov et Voronkov pour l'obtention d'alcoxysilanes (chauffage d'hydrogénosilane et d'alcool en présence d'une quantité catalytique de métal alcalin)¹; soit selon la méthode de Sauer (chauffage de l'alcool avec le chlorosilane en présence d'amine tertiaire)².

Nous avons également, réalisé avec d'excellents résultats, les isomérisations des composés mentionnés ci-dessus en présence d'autres catalyseurs métalliques: Pd(OH)₂ sur charbon, catalyseur au nickel obtenu par réduction de NiCl₂ par HSiEt₃. Par contre le charbon platiné s'est révélé être très peu actif pour ce genre de réaction.

L'isomérisation de composés allyloxylés $\begin{array}{c} >C=C-CH_2OSiR_3 \\ | \\ \end{array}$ autres que triéthylsilylés est en cours et nous donne des résultats comparables. Nous envisageons diverses extensions de ce travail et en particulier l'étude du comportement des composés polyallyloxysiliciés $(\begin{array}{c} >C=C-CH_2-O \\ | \\ \end{array})_nSiR_{4-n}$, et des monoallyloxysilanes secondaires du type $\begin{array}{c} >C=C-CH-R' \\ | \\ OSiR_3 \end{array}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov et M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178.
- 2 R.O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.