

### Preliminary communication

## HYDROSILYLATION D'ALCOOLS EN MILIEU SEL FONDU

J. BOYER, R.J.P. CORRIU\*, R. PERZ et C. REYE

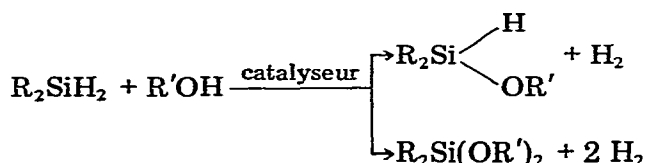
*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cédex (France)*

(Reçu le 3 novembre 1977)

### Summary

Hydrosilylation of alcohols has been carried out in molten dodecylammonium propionate at low temperature (70°C). The salt is used as solvent and as catalyst.

La littérature relate l'existence de réactions utilisant les sels fondus comme milieu réactionnel [1 à 3]. Dans certains cas, le sel fondu joue aussi le rôle de catalyseur. Nous décrivons ici nos premiers résultats obtenus dans la réaction d'hydrosilylation des alcools catalysée par un sel fondu.



L'hydrosilylation des alcools peut conduire à des rendements élevés en alcoxy-silanes dans des conditions variées. Les catalyseurs utilisés ont été des alcoolates alcalins [4], des amines [5] des fluorures d'ammonium [6], des halogénures métalliques [7] ou des métaux de transition [8—10]. Toutefois, dans le cas d'alcoolyse de di- ou de trihydrogénosilanes, la réaction n'est pas sélective et conduit souvent à des mélanges [6, 8].

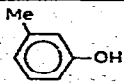
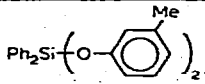
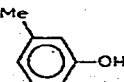
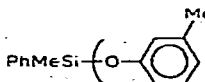
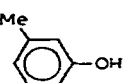

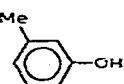
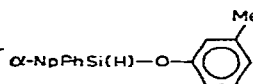
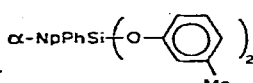
Pour effectuer nos premiers essais, nous avons choisi le propionate de dodécylammonium [11] fondu. Notre choix a été motivé: par le bas point de fusion de ce sel (F 59°C), par la facilité de dissolution des réactifs (silanes et alcools) dans ce sel, facilité due à la longue chaîne carbonée, et par la possibilité d'activation de la liaison  $\geq SiH$  par coordination de l'anion sur le silane.

Dans ce milieu, nous avons étudié la réaction du *m*-crésol et du menthol sur différents hydrogénosilanes ( $Ph_2SiH_2$ ,  $PhNpSiH_2$ ,  $PhMeSiH_2$ ). Le mélange initial est homogène, le sel joue à la fois le rôle de solvant et de catalyseur.

Comme le montre le Tableau 1, ce sel est un bon catalyseur de la réaction

TABLEAU 1.

HYDROSILYLATION D'ALCOOLS CATALYSEE PAR LE PROPIONATE DE DODÉCYLAMMONIUM<sup>a</sup>

R <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	ROH	Proportion R <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> /ROH	Conditions	Produits	Rdt (%) <sup>b</sup>
Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		1/2	70°C / 210 min		95
Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	Menthol	1/1	70°C / 20 min	Ph <sub>2</sub> Si(H)OMenthyl	90
PhMeSiH <sub>2</sub>		1/1	70°C / 180 min		85
PhMeSiH <sub>2</sub>	Menthol	1/1	70°C / 15 min	PhMeSi(H)OMenthyl	95
α-NpPhSiH <sub>2</sub> <sup>c</sup>		1/1	70°C / 180 min	α-NpPhSi(H)-O- 	95
α-NpPhSiH <sub>2</sub> <sup>d</sup>		1/2	70°C / 180 min	 (15%)  (85%)	90
α-NpPhSiH <sub>2</sub>	Menthol	1/1	70°C / 300 min	α-NpPhSi(H)OMenthyl	85

<sup>a</sup> Le sel a été utilisé en quantité molaire par rapport au silane. <sup>b</sup> Les produits organiques isolés du milieu réactionnel ont été identifiés à partir de leur spectre IR, RMN et de l'analyse élémentaire. <sup>c</sup> α-Np = α-naphtyl. <sup>d</sup> La proportion de produits a été déterminée par CPV avec une colonne SE 30 à 10% sur chromosorb W.

d'hydrosilylation des alcools. Il permet une synthèse rapide et quantitative de monoalcoxysilanes ou de dialcoxysilanes. Il est d'une réactivité comparable à celle des complexes solubles des métaux de transition [10]. Toutefois, il est inactif vis-à-vis des monohydrogénosilanes qui ne réagissent pas avec les alcools étudiés.

Le caractère lipophile de ce sel permet l'homogénéité du milieu tout au moins en début de réaction. Ceci est un facteur favorable à la réactivité mais défavorable à l'isolement des produits. La séparation est facile lorsque les produits formés sont insolubles dans le propionate de dodécylammonium comme c'est le cas pour les produits décrits dans le Tableau 1. Par contre, nous n'avons pas pu isoler le produit de la réaction du diphenylsilane sur l'heptanol.

A l'heure actuelle, nous étudions des milieux salins à caractère moins lipophile susceptibles d'activer la réaction d'hydrosilylation et permettant une séparation facile des produits formés.

## Bibliographie

- 1 J.E. Gordon, *Tech. Methods Org. Organometal. Chem.*, 1 (1969) 51, et réf. citées.
- 2 W. Sundermeyer, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 241 et réf. citées.
- 3 J.H. Kennedy et C. Buse, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 21.
- 4 W.H. Nebergall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4702; H. Gilman et G.N.R. Smart, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 441; B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov et M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 24 (1954) 1178; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 12275.
- 5 H. Gilman, G.E. Dunn, H. Hartzfeld et A.G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1287.
- 6 K.A. Andrianov et L.M. Tartakovshaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1972) 2631; I.S. Akhrem, M. Deneux et M.E. Vol'pin, *ibid.*, (1973) 932; M. Deneux, I.S. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I. Myssoff et M.E. Volpin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2638.
- 7 B.N. Dolgov, Yu.I. Khudobin et N.P. Kharitonov, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1958) 113; (1959) 1238.
- 8 W.S. Miller, J.S. Peake et W.H. Nebergall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5604; B. Stembach et A.G. MacDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5109; V.O. Reikhsfeld et V.A. Prokhorova, *Zh. Obshch. Khim.*, 31 (1961) 2613; *Chem. Abstr.*, 56 (1962) 11609.
- 9 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1521; 91 (1969) 7061.
- 10 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 135.
- 11 C.W. Hoerr et A.W. Ralston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2824.