

### Preliminary communication

## SILYLATION EN PHASE HETEROGENE D'ALCOOLS, D'ALDEHYDES ET DE CETONES CATALYSEE PAR DES SELS

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 décembre 1977)

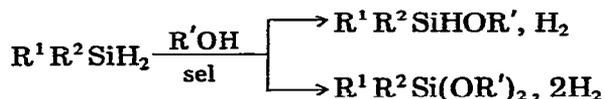
### Summary

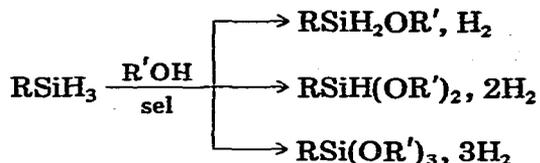
The use of salts as catalyst in heterogeneous systems on silylation of alcohols and carbonyl compounds is described.

L'efficacité des sels et en particulier des fluorures pour catalyser les réactions d'hydrosilylation a déjà été mise en évidence [1—4]. Nous nous sommes intéressés à ce type de catalyse en nous plaçant dans des conditions totalement différentes. Nous avons d'abord étudié la silylation d'alcools en milieu sel fondu homogène [5] le sel jouant le rôle de solvant et de catalyseur. Bien que la réaction de silylation se fasse très bien dans ces conditions, la méthode s'est trouvée limitée par la difficulté d'extraire les produits formés; le propionate de dodécylammonium utilisé à l'état fondu possède une partie lipophile importante qui facilite la solubilisation des composés organiques.

Nous décrivons ici la catalyse par les sels, effectuée en phase hétérogène. La réaction est possible sans solvant et à diverses températures suivant la nature du sel. Des sels tels que: SCNK, tartrate de K, HCO<sub>2</sub>K, *o*-(CO<sub>2</sub> K)<sub>2</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub>, FK et FCs catalysent la réaction de dihydrogénosilanes (Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>,  $\alpha$ -NpPhSiH<sub>2</sub>) et trihydrogénosilanes ( $\alpha$ -NpSiH<sub>3</sub>) sur des alcools (*m*-crésol, heptanol et menthol), cétones (acétophénone, benzophénone et cyclohexanone) et aldéhyde (heptanal) avec de bons rendements.

Dans le cas de la silylation d'alcools, nous obtenons des mono ou poly alcoxy-silanes.





Les rendements ont été calculés par rapport à la quantité de silane à partir des résultats obtenus par chromatographie en phase vapeur sur une colonne SE 30 à 10%, sans étalon interne. Des vérifications ont été faites par pesée directe des produits distillés. Le catalyseur a été utilisé à raison de 1 g de sel par g de silane.

TABLEAU 1

SILYLATION DU *m*-CRESOL PAR L' $\alpha$ -NpPhSiH<sub>2</sub><sup>a</sup> ET LE Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>  
T 180°C (Rdt. % CPV), R = *m*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

	SCNK <sup>b</sup>	Tartrate de potassium <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Cs <sup>c</sup>	HCO <sub>2</sub> K <sup>c</sup>	o-(CO <sub>2</sub> K) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
$\alpha$ -NpPhSi $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{matrix}$	95	0	0	0	0
$\alpha$ -NpPhSi(OR) <sub>2</sub>	0	0	60	95	100
Ph <sub>2</sub> Si $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{matrix}$	0	50	0	0	0
Ph <sub>2</sub> Si(OR) <sub>2</sub>	100	0	90	100	100

<sup>a</sup>  $\alpha$ -Np =  $\alpha$ -naphthyl. <sup>b</sup> ROH/R<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> 1/1. <sup>c</sup> ROH/R<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> 2/1.

TABLEAU 2

ALCOOLYSE DE L' $\alpha$ -NpSiH<sub>3</sub> PAR L'HEPTANOL (T = 180°C, Rdt % CPV)

	SCNK <sup>a</sup>	HCO <sub>2</sub> K <sup>a</sup>
$\alpha$ -NpSi(OR) <sub>2</sub> H	80	0
$\alpha$ -NpSi(OR) <sub>3</sub>	0	100

<sup>a</sup> ROH/ $\alpha$ -NpSiH<sub>3</sub> 3/1

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ALCOOLYSE DE L' $\alpha$ -NpPhSiH<sub>2</sub> PAR LE MENTHOL  
CATALYSEE PAR FCs (ROH/ $\alpha$ -NpPhSiH<sub>2</sub> 1/1)

	Rendements (%)		
	à 180°C	à 80°C	à 25°C
$\alpha$ -NpPhSi $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{matrix}$	0	28	100
$\alpha$ -NpPhSi(OR) <sub>2</sub>	100	72	0

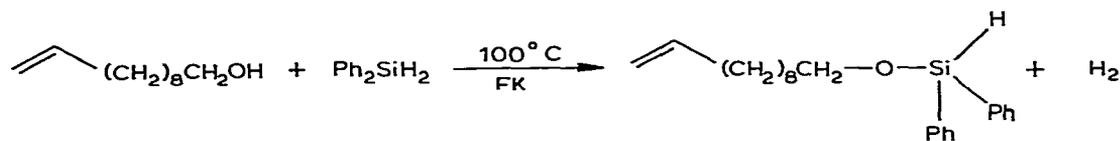
Les produits de la réaction dépendent de la nature des sels, de la température, de la nature et de la proportion des réactifs. Si nous changeons un ou plusieurs de ces différents paramètres, il est possible d'obtenir des réactions sélectives (cf. Tableaux 1—3).

Par exemple, la silylation du *m*-crésol par un dihydrogénosilane donne un dialcoxysilane avec la plupart des sels (cf. Tableau 1) mais l'efficacité du tartrate de potassium sur cette même réaction est suffisamment faible pour donner un monoalcoxysilane quand  $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ .

L' $\alpha$ -NpSiH<sub>3</sub> réagit avec l'heptanol en présence de SCNK pour donner uniquement du dialcoxysilane. Ces mêmes réactifs en présence de HCO<sub>2</sub>K donnent 100% de trialcoxysilanes (Tableau 2).

Le Tableau 3 montre l'influence de la température sur la réaction de l' $\alpha$ -NpPhSiH<sub>2</sub> avec le menthol en présence de FCs: par simple modification de la température de la réaction, on peut obtenir soit le monoalcoxysilane soit le dialcoxysilane.

Avec les alcools insaturés, la formation d'alcoxysilanes a lieu sans hydrosilylation de la double liaison. Par exemple:



L'hydrosilylation de cétones se fait aussi en présence de sels. Selon le sel utilisé (FK, FCs) nous pouvons observer la formation de monoalcoxysilane ou de dialcoxysilane (cf. Tableau 4).

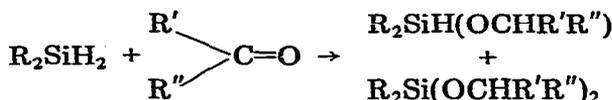


TABLEAU 4

HYDROSILYLATION DE COMPOSES CARBONYLES PAR Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>

	Acétophénone	Heptanal	Cyclohexanone	Benzophénone
FK <sup>a</sup> (T 100°C)	Ph <sub>2</sub> SiH(OCHMePh) 40%	Ph <sub>2</sub> SiH[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> ] 50%	Ph <sub>2</sub> Si(H)OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 70%	Ph <sub>2</sub> SiH(OCHPh <sub>2</sub> ) 30%
FCs <sup>b</sup> (T 25°C)	Ph <sub>2</sub> Si(OCHMePh) <sub>2</sub> 85%	Ph <sub>2</sub> Si[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> 100%	Ph <sub>2</sub> Si(OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> 100%	Ph <sub>2</sub> Si(OCHPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 100%

<sup>a</sup> Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>/RCOR 1/1. <sup>b</sup> Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>/RCOR 1/2.

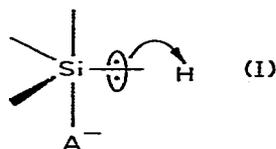
Relativement à la formation d'alcoxysilanes la sélectivité de cette réaction en présence de sels est au moins aussi bonne que celle obtenue en catalyse hétérogène [6, 7] et en catalyse homogène [8, 9] par les méthodes connues jusqu'alors. Il est toujours possible de trouver des conditions expérimentales pour obtenir des mono-, di- ou tri-alcoxysilanes. De plus, ce type de catalyseur évite l'addition des

silanes sur les doubles liaisons  $\text{>C=C<}$  de composés polyfonctionnels.

Rappelons qu'en catalyse hétérogène (Pt sur C ou Pt sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on obtient un mélange de composés correspondant à la réaction sur l'hydroxyle ou sur la fonction éthylénique ou sur les deux à la fois [10]. En catalyse homogène quelques essais ont été faits en présence de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [11] mais surtout en présence de  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  [8, 12, 13]. Ils conduisent tous à des alcoxysilanes saturés.

Pour un anion donné l'efficacité des sels dépend beaucoup de la nature du cation. Nous avons observé les séquences de réactivité suivante:  $\text{FLi} \ll \text{FK} \ll \text{FCs}$  (silylation des alcools et des cétones) et  $\text{AcOLi} < \text{AcOK} < \text{AcOCs}$  (silylation des alcools). L'augmentation de la taille du cation ( $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ) diminue la force de l'association anion-cation, rendant la charge de l'anion plus libre. On constate que parallèlement le sel est plus efficace pour catalyser l'hydrosilylation.

La catalyse observée apparaît de type anionique. Il est donc raisonnable de penser, comme cela a été démontré dans d'autres cas, à une extension de coordination de l'atome de silicium [14-19]. On peut proposer, comme cela a été suggéré [4], l'intervention d'un intermédiaire pentacoordonné de type I et ceci dans les réactions avec les alcools aussi bien que celles avec les cétones.



En conclusion, nous pouvons dire que ces sels (SNCK, tartrate de potassium,  $\text{HCO}_2\text{K}$ ,  $o\text{-(CO}_2\text{K)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , FK et FCs) sont des catalyseurs efficaces et sélectifs de la réaction de silylation. Il est intéressant de souligner l'aspect pratique de cette réaction qui s'effectue sans solvant. La séparation du sel et du mélange organique s'effectue par simple filtration. Le sel est indéfiniment utilisable. Par ailleurs dans les réactions décrites les sels ont pu être utilisés sans deshydratation préalable.

## Bibliographie

- 1 I.S. Akhrem, M. Deneux et M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1973) 932.
- 2 K.A. Andrianov et L.M. Tartakovskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1972) 2631.
- 3 I.N. Rozhkov et I.L. Khunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 199 (1971) 614.
- 4 M. Deneux, I.C. Akhrem, D.V. Avetissian, E.I. Myssoff et M.E. Vol'pin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2638.
- 5 J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) C31.
- 6 V.O. Reikhsfel'd et V.A. Frokhorova, *Zh. Obsh. Khim.*, 31 (1961) 2613; *Chem. Abstr.*, 56 (1962) 11609h.
- 7 L.H. Sommer et J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7061.
- 8 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 135.
- 9 I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, H. Kono et S. Inaba, *Chem. Lett.*, (1973) 501.
- 10 E.Y. Lukevits et M.G. Voronkov, *Organic Insertion Reactions of group IV elements*, Consultants Bureau, New York, 1966, p. 215.
- 11 E.P. Plueddemann, *US Pat.* 2963 501; 6-12-1960; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 9281.
- 12 R. Corriu, C. Guerin et J. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 75.
- 13 R.J.P. Corriu, A. Kpton, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 21.
- 14 R.J.P. Corriu et M. Leard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1066.
- 15 R. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 16 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 299.
- 17 R.E. Vasylishen, G.S. Birdi et A.F. Jansen, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3054.
- 18 D.P. Graddon et B.A. Rana, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 315.
- 19 R. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *Chem. Commun.*, (1977) 649.