

## UNE FAMILLE NOUVELLE DE COMPOSÉS: LES CARBONATES D'ORGANOSILYLE

MARCEL PAUL, JACQUES DUNOQUÈS, RAYMOND CALAS et ÉMILE FRAINNET

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

(Reçu le 21 novembre 1971)

### SUMMARY

In the presence of nickel catalysts, the action of hydrosilanes on several linear or cyclic organic carbonates, leads with good yields to bis(triorganosilyl)carbonates  $O=C(OSi\text{---})_2$  of which we have studied a few properties. In an intermediate state a mixed carbonate  $\text{---}C-O-CO-O-Si\text{---}$  can be isolated. These two species of compounds seem to have not yet been described\*.

### RÉSUMÉ

En présence de catalyseurs au nickel, l'action d'hydrogénosilanes sur divers carbonates organiques, linéaires ou cycliques, conduit avec de bons rendements aux carbonates de triorganosilyle  $O=C(OSi\text{---})_2$  dont nous avons étudié quelques propriétés. Dans un stade intermédiaire on peut isoler le carbonate mixte  $\text{---}C-O-CO-O-Si\text{---}$ . Ces deux types de composés paraissent n'avoir jamais été décrits\*.

## I. INTRODUCTION

Frainnet, Calas *et al.* ont précédemment montré que sous l'influence d'un catalyseur constitué de nickel préparé par réduction de chlorure de nickel par  $HSiR_3$  en présence de  $Et_2S^1$ , l'hydrogénosilane réagissait avec les esters<sup>2,3</sup> et les lactones<sup>4</sup> en conduisant à la formation d'esters siliciés. Ce travail, qui constitue l'extension de ce type de réactions aux carbonates organiques, nous a permis de préparer des carbonates d'organosilyle. Ces composés ont fait l'objet d'une demande de brevet\*\*.

## II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### (a). Résultats

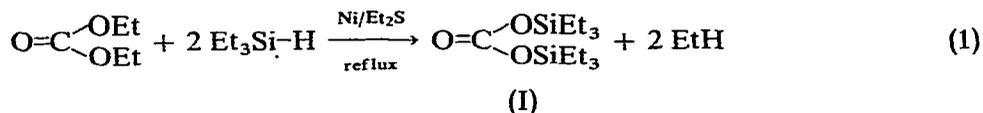
#### (i). Préparation de carbonates symétriques

En présence de nickel préparé par réduction de  $NiCl_2$  par  $Et_3SiH$  additionné

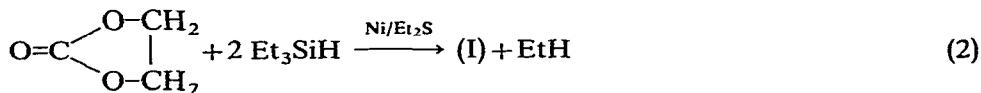
\* Dans une publication parue après le dépôt de cette note, Yamamoto et Tarbell<sup>8</sup> signalent qu'ils ont obtenu quelques carbonates mixtes d'alkyle et d'organosilyle par une voie très différente.

\*\* Numéro d'enregistrement national 71.28.387 (3/08/1971).

de  $\text{Et}_2\text{S}$  (que nous appellerons  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$ ), le triéthylsilane réagit sur le carbonate d'éthyle selon l'équation :

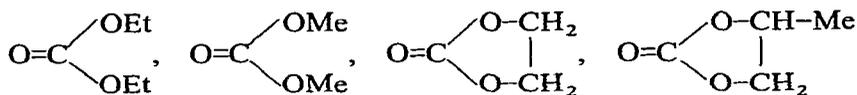


Avec un carbonate cyclique (le carbonate d'éthylène par exemple), nous observons une réaction similaire :



Dans les deux cas et surtout lors de la réaction (1), nous avons observé la formation, en faible quantité, de produits secondaires:  $\text{Et}_3\text{SiOEt}_2$ ,  $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ . A côté de  $\text{C}_2\text{H}_6$  il se forme aussi  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2$ .

Plusieurs carbonates organiques ont été utilisés pour ces réactions :



D'autres hydrogénosilanes ont permis la préparation de carbonates siliciés : ainsi avec  $\text{Et}_2\text{MeSiH}$ ,  $\text{Pr}_3\text{SiH}$  et  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ , on obtient :

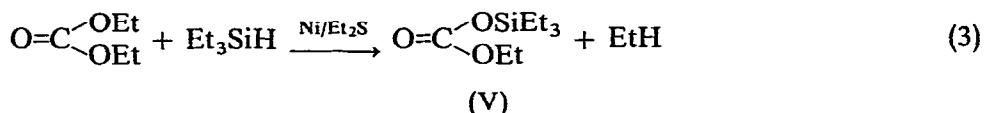


La préparation de ces carbonates ne doit pas être conduite à température trop élevée (cf. partie expérimentale); l'action de  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  en particulier sur le carbonate d'éthyle peut conduire à la formation de grandes quantités de  $\text{Ph}_3\text{SiOEt}$ .

Le nickel obtenu par réduction de  $\text{NiCl}_2$  par un disilane, tel que  $\text{Me}_6\text{Si}_2$ , selon la méthode de Calas *et al.*<sup>5</sup> (que nous appellerons  $\text{Ni}/\text{Si}-\text{Si}$ ), permet aussi d'effectuer ces réactions. On évite ainsi l'usage de  $\text{Et}_2\text{S}$  et les carbonates préparés ont alors une odeur assez agréable.

(ii). Préparation d'un carbonate mixte

Si la réaction est effectuée avec un gros excès de carbonate d'éthyle par rapport au triéthylsilane engagé, il se forme alors le carbonate mixte selon :



Comme pour la réaction (1) nous isolons des produits secondaires

(iii). Propriétés des carbonates obtenus

Outre la propriété que possède (V) de se transformer en (I) par action de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  en présence de  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$ , nous avons étudié la stabilité thermique, l'hydrolyse des carbonates préparés ainsi que l'action de (I) sur les organomagnésiens.



TABLEAU I

SYNTHÈSE DE O=C(OSiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> PAR ACTION DE Et<sub>3</sub>SiH SUR DES CARBONATES ORGANIQUES

Carbonate (0,1 mole)	Catalyseur	Durée (h)	T (°C)	Alcoxy silane Rdt. (%)	Et <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O Rdt. (%)	O=C-OSiEt <sub>3</sub> OSiEt <sub>3</sub> Rdt. (%)	Composition du gaz (%)			
							CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Hydrocarbures	
$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OMe} \\ \diagdown \text{OMe} \end{array}$	Ni/Et <sub>2</sub> S	18	108	Et <sub>3</sub> SiOMe (16)	19	65	24	4	4	68 (CH <sub>4</sub> )
$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OEt} \\ \diagdown \text{OEt} \end{array}$	Ni/Et <sub>2</sub> S	16	125	Et <sub>3</sub> SiOEt (25)	17	58	22.8	2.5	2.5	72.2 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O-CH}_2 \\   \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$	Ni/Et <sub>2</sub> S	8 <sup>a</sup>	105	Et <sub>3</sub> SiOEt (traces)	Traces	92	1	37	37	25 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O-CH-Me} \\   \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$	Ni/Et <sub>2</sub> S	2 <sup>a</sup>	120	Et <sub>3</sub> SiOPr (traces)	10	88	6	38	38	18 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )
$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O-CH}_2 \\   \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$	Ni/Si-Si	8 <sup>a</sup>	130	Et <sub>3</sub> SiOEt (11)	9	76	18.5	0	0	81.5 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O-CH-Me} \\   \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$	Ni/Si-Si	2 <sup>a</sup>	117	Et <sub>3</sub> SiOPr (1)	10	83.5	10	4	4	82 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )

<sup>a</sup> Les réactions ayant tendance à s'emballer, les temps indiqués ici ne peuvent être donnés avec une très grande précision. Il semble que la "qualité" difficilement reproductible du catalyseur joue un rôle important quant à la durée de la réaction.

## III. PARTIE EXPÉRIMENTALE

## (i). Préparation des catalyseurs

Elle se fait à partir de  $\text{NiCl}_2$  desséché par chauffage du produit commercial à  $250^\circ$  durant 3 h.

(a).  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$ 

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux relié à une colonne à  $\text{CaCl}_2$ , on introduit 1 g de  $\text{NiCl}_2$ , 10 g de  $\text{HSiR}_3$  et 0.2 g de  $\text{Et}_2\text{S}$ . L'ensemble est alors chauffé avec agitation (agitateur mécanique), durant 20 h au reflux au moyen d'un bain d'huile. Après refroidissement le nickel résultant de la réduction se dépose. Si l'on veut utiliser pour la réaction un hydrogénosilane différent de celui ayant servi à la réduction, le nickel peut être séparé du milieu réactionnel par décantation et lavage plusieurs fois avec du cyclohexane anhydre.

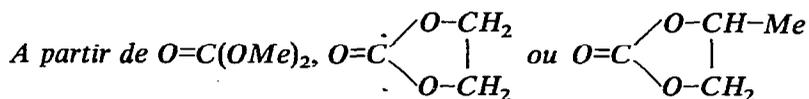
(b).  $\text{Ni}/\text{Si}-\text{Si}$ 

Dans un appareillage identique au précédent,  $\text{Ni}/\text{Si}-\text{Si}$  est préparé par chauffage au reflux d'un mélange de 1 g de  $\text{NiCl}_2$  et 10 g de  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  durant 72 h. Il est séparé du milieu réactionnel selon un processus identique à celui utilisé pour séparer  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$ .

## (ii). Préparation de (I)

A partir de  $\text{O}=\text{C}(\text{OEt})_2$ 

Au milieu réactionnel résultant de la préparation de  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$ , nous ajoutons 11.8 g (0.1 mole) de carbonate d'éthyle et 23.2 g (0.2 mole) de  $\text{Et}_3\text{SiH}$ . Le dégagement gazeux cesse après chauffage à  $125^\circ$  (température du bain d'huile) avec agitation, durant 16 h; il est alors de  $4120 \text{ cm}^3$  (pour sa composition voir le Tableau 1). Après refroidissement du mélange, le catalyseur est séparé par décantation. Nous isolons alors, par distillation 6.4 g de  $\text{Et}_3\text{SiOEt}$ , 4.2 g de  $\text{Et}_6\text{Si}_2\text{O}$  et 16.8 g de (I) (Rdt. 58%).



Divers essais ont été effectués soit avec  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$ , soit avec  $\text{Ni}/\text{Si}-\text{Si}$  comme catalyseur; ils sont rassemblés dans le Tableau 1.

## A partir de (V)

Au catalyseur  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$  préparé selon la méthode habituelle (à partir de 10 g de  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) nous ajoutons 4.8 g de (V). Après 4 h de réaction (avec agitation et chauffage du bain d'huile à  $130^\circ$ ), le dégagement gazeux cesse (volume recueilli  $500 \text{ cm}^3$  constitué essentiellement d'éthane souillé de  $\text{CO}_2$ ). En opérant par la suite comme pour la préparation de (I) nous recueillons 5.3 g (Rdt. 80%) de (I).

## (iii). Préparation de (II), (III) et (IV)

Les réactions ont été effectuées à partir du carbonate d'éthylène qui donne les meilleurs résultats. Lorsque l'on utilise  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ , le catalyseur est préparé à partir

TABLEAU 2  
CARBONATES D'ORGANOSILYLE

Meilleure voie de préparation, identification.

Carbonate d'organosilyle préparé	Méthode employée <sup>a</sup>	Rdt. (%)	Eb. (°C/mm) ou F. (°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	RM <sub>n</sub> trouvé (calc.)	Analyse trouvée (calc.) (%)			ν(C=O) (cm <sup>-1</sup> )
							C	H	Si	
(II) O=C(OSiEt <sub>2</sub> Me) OSiEt <sub>2</sub> Me	A	84	84/0.4	1.4300	0.926	73.09 (73.84)	50.31 (50.33)	10.02 (9.98)	21.78 (21.40)	1705 1740
(I) O=C(OSiEt <sub>3</sub> ) OSiEt <sub>3</sub>	A	92	102/3	1.4394	0.923	82.85 (83.15)	54.36 (53.73)	10.48 (10.40)	19.52 (19.33)	1705 1740
(III) O=C(OSiPr <sub>3</sub> ) OSiPr <sub>3</sub>	A	80	145-146/0.4	1.4452	0.899	110.61 (110.88)	61.14 (60.90)	11.40 (11.30)	14.78 (14.99)	1707 1740
(IV) O=C(OSiPh <sub>3</sub> ) OSiPh <sub>3</sub>	A	87	F = 160				76.82 (77.13)	5.04 (5.18)	9.98 (9.81)	1765
(V) O=C(OEt) OSiEt <sub>3</sub>	B	30	105/20	1.4234	0.926	56.19 (55.96)	53.18 (52.93)	10.04 (9.802)	14.76 (13.75)	1730 1760

<sup>a</sup> A : en partant du carbonate d'éthylène, en présence de Ni/Et<sub>3</sub>S. B : en partant du carbonate d'éthyle pris en gros excès par rapport au trithylsilylène et en présence de Ni/Et<sub>3</sub>S.

de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  puis séparé comme indiqué précédemment. Avec  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  et le carbonate d'éthylène la réaction a été effectuée au reflux du cyclohexane comme solvant jusqu'à ce que cesse le dégagement gazeux. Les rendements obtenus sont consignés dans le Tableau 2.

(iv). *Préparation de (V)*

Au milieu réactionnel résultant de la préparation de  $\text{Ni}/\text{Et}_2\text{S}$  on ajoute 5 g de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  et 65 g de  $\text{O}=\text{C}(\text{OEt})_2$  puis chauffe l'ensemble avec agitation, à  $120^\circ$  (température du bain d'huile) durant 6 h. Selon la méthode habituelle on isole ensuite, par distillation, 7.3 g (Rdt. 35%) de carbonate mixte.

(v). *Identification des produits obtenus*

Les composés solides ou liquides obtenus, autres que les carbonates ont été identifiés par comparaison en IR, RMN et chromatographie en phase gazeuse, à des échantillons de référence. Les spectres IR ont été enregistrés en film entre deux plaques de  $\text{NaCl}$  sur un appareil Perkin-Elmer 457, les spectres RMN ont été effectués, sur un appareil Varian A 60, en solution dans  $\text{CCl}_4$  et avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

L'analyse des gaz a été effectuée au moyen d'un appareil d'Orsat et d'un chromatographe en phase gazeuse Perkin-Elmer 154 D muni indifféremment de colonnes de silica-gel ou de tétraisobutylène.

Les carbonates (I) à (V) ont été identifiés par microanalyse, IR, RMN et pour le composé (I) par spectrométrie de masse également. Nous observons un pic de masse  $M-29$  correspondant à la perte d'un groupe éthyle ce qui est fréquent en chimie organosilicique (7) (spectromètre de masse utilisé: appareil AEI, modèle MS 12). Ces composés ont aussi été identifiés par voie chimique.

*Microanalyse*

Cf. Tableau 2.

*IR*

(I), (II) et (III) présentent deux bandes d'absorption intenses dans la région  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , la bande la plus intense étant celle de plus basse fréquence; (V), qui ne possède qu'un atome de silicium, présente aussi deux bandes d'absorption mais de fréquences plus élevées, (IV) par contre ne possède qu'une seule bande d'absorption ( $1756 \text{ cm}^{-1}$ ) dans cette région; cf. Tableau 2.

*RMN*

Nous avons pu, par exemple, confirmer la structure de (I) et déterminer sa masse moléculaire en effectuant le spectre d'un mélange de composition connue d'*o*-dichlorobenzène et de (I).

Les caractéristiques des 5 carbonates préparés sont résumées dans le Tableau 2.

*Voie chimique*

Les produits obtenus ont été aussi étudiés par voie chimique, les essais ayant porté surtout sur (I).

°*Décomposition thermique.* Le chauffage durant 24 h de (I) à 180° le décompose à peu près totalement en CO<sub>2</sub> qui se dégage et Et<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O.

°*Hydrolyse.* En milieu homogène (acétone) et à pH 7, (I) s'hydrolyse en quelques heures à température ambiante et donne quantitativement Et<sub>3</sub>SiOH.

°*Action du bromure de phénylmagnésium.* Dans un ballon à 3 tubulures muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à CaCl<sub>2</sub> nous additionnons, goutte à goutte, PhMgBr (préparé à partir de 1.2 g de Mg, 8 g de PhBr et 60 cm<sup>3</sup> d'éther) à 14.5 g de (I). L'addition, exothermique, dure environ 1½ h.

L'addition terminée, le mélange est agité ½ h sans chauffer puis il est porté au reflux durant 1 h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 5%. Après extraction à l'éther, la phase étherée, lavée jusqu'à neutralité et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> donne, par distillation, 11.7 g (Rdt. 87%) de Et<sub>3</sub>SiOH. La phase aqueuse renferme 4.5 g (Rdt. 88%) de PhCOOH qui peut être recristallisé dans l'eau (F. 122°).

Le traitement de (I) par EtMgBr conduit également à l'acide attendu EtCOOH.

#### IV. CONCLUSION

Ces réactions illustrent les propriétés spéciales des deux catalyseurs employés, mis au point au laboratoire. Le catalyseur Ni/Et<sub>2</sub>S, en particulier, qui avait précédemment permis de s'arrêter au stade énoxysilane lors de l'étude de l'action des hydrogénosilanes sur les dérivés carbonylés<sup>1</sup> est suffisamment puissant pour provoquer l'action des hydrogénosilanes sur les carbonates organiques tout en permettant une réaction ménagée.

Nous avons pu ainsi, par une méthode simple, accéder dans de bonnes conditions à une série nouvelle de composés siliciés : les carbonates d'organosilyle qui paraissent être d'excellents agents de carbonatation.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 É. Frainnet, R. Calas, J. Dunoguès et W. Bolchert, *Brevet français*, 960 071, 13 janvier 1964.
- 2 É. Frainnet et M. Paul, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 265 (1967) 1185.
- 3 M. Paul et É. Frainnet, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C64.
- 4 M. Paul et É. Frainnet, *Mém. Soc. Sci. Phys. Nat. de Bordeaux, Congrès A.F.A.S.*, 1968, p. 45.
- 5 R. Calas, É. Frainnet et Y. Dentone, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 259 (1964) 3777.
- 6 D. Ivanoff, *C. R. Acad. Sci.*, 193 (1931) 773-776.
- 7 P. Bourgeois, *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques*, Bordeaux, avril 1970.
- 8 Y. Yamamoto et D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2954.

*J. Organometal. Chem.*, 38 (1972)