

Preliminary communication

SYNTHESE DIRECTE DU TRIMETHYLSILYLMETHANOL PAR C-SILYLATION DU FORMALDEHYDE

ALPHONSE EKOUYA, JACQUES DUNOGUES, NORBERT DUFFAUT et
 RAYMOND CALAS

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques
 du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (No. 35), Université de Bordeaux I,
 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)*

(Reçu le 3 septembre 1977)

Direct C-silylation of formaldehyde by the $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ reagent affords $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OSiMe}_3$ and upon hydrolysis leads to $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$, which previously was tedious to prepare. Such a reaction is the first example of direct C-silylation of a functional compound having one carbon atom.

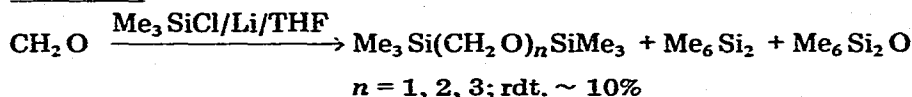
La synthèse du triméthylsilylméthanol possédant d'intéressantes propriétés chimiques [1], était jusqu'ici longue puisque, à partir de Me_3SiCl , elle nécessitait au moins quatre étapes: en effet toutes les méthodes connues utilisaient $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ comme produit de départ pouvant être converti en $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ en deux (ou plus de deux) étapes [1]. Or on sait que $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ est obtenu par halogénéation de Me_3SiCl en $\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{Cl}$ suivie de méthylation par MeMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Dans le cadre de nos études du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$, nous avons précédemment montré que ce réactif était un agent de C-silylation extrêmement puissant des dérivés carbonylés [2]; il nous a donc paru intéressant de lui opposer le formaldéhyde. Nous avons, à cet effet, utilisé le formaldéhyde gazeux puisque, contrairement aux organomagnésiens [3] et organolithiens [4], le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ ne réagit pas avec le trioxane ou le polyoxyméthylène.

Nous nous sommes placés dans nos conditions habituelles de réaction des dérivés carbonylés [5,6] mais en faisant barboter le formaldéhyde gazeux et sec (au lieu de l'addition goutte à goutte classique). L'obtention de CH_2O sec, dont le degré de pureté influe sensiblement sur le résultat final, a été effectuée par dépolymérisation du paraformaldéhyde selon la technique décrite dans l'ouvrage de Walker [7], sans aucun catalyseur et sur un polymère finement divisé et préalablement desséché soit par chauffage à 115°C durant 20 h, soit en dessiccateur, sous vide durant plusieurs jours, en atmosphère maintenue sèche grâce à un récipient contenant un desséchant (P_2O_5). Le polymère

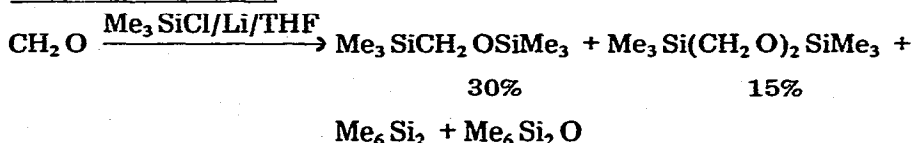
anhydre est alors chauffé à 150°C et le formaldéhyde monomère est piégé vers -60°C sous atmosphère d'azote sec. Nous observons alors les résultats suivants:

A 0-10°C



Notons que $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiMe}_3$ est alors le produit prépondérant de C-silylation.

Entre -50 et -40°C



Comme $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiMe}_3$ se transforme lentement, à température ordinaire, en $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OSiMe}_3$ (50% de conversion en deux semaines) et que l'hydrolyse de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OSiMe}_3$ donne quantitativement $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$, on peut écrire:



ce qui constitue la voie la plus rapide d'accès à ce dérivé.

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OSiMe}_3$ et $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ ont été identifiés par comparaison avec des échantillons de référence et par voie physicochimique (IR, RMN et spectrométrie de masse) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{SiMe}_3$ ($n = 2$ et 3) ont été identifiés par RMN et CPV couplée avec la spectrométrie de masse.

La réaction observée avec le formaldéhyde est le premier exemple de C-silylation directe d'un composé fonctionnel possédant un seul atome de carbone. Nous nous proposons d'étendre ce résultat en vue d'obtenir des monomères organosiliciés simples intéressants comme intermédiaires de synthèse.

Bibliographie

- 1 V. Bažant, V. Chvalovský et J. Rathouský, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York et Londres, 1er éd., 1964, Vol. 2, Partie 1, p. 108; 2ème éd., 1973, Vol. 2, p. 119.
- 2 R. Calas et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem. Library*, 2 (1976) 277.
- 3 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of non-metallic substances*, Constable, London, 1954.
- 4 P.J. Pearce, D.H. Richards et N.F. Scilly, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1972) 1655.
- 5 J. Dunoguès, A. Ekouya, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 151.
- 6 J.-P. Picard, A. Ekouya, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 51.
- 7 J.F. Walker, *Formaldehyde*, 3ème éd., Reinhold Publ. Corp., New York, 1964, p. 46.