

Preliminary communication

Sultones et sultines organométalliques

V*. Réactions d'insertion de l'anhydride sulfureux dans la liaison silicium-carbone: sultines organosiliciques

J. DUBAC, P. MAZEROLLES, M. JOLY

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse (France)

W. KITCHING, C.W. FONG

Department of Chemistry, University of Queensland, Brisbane (Australia)

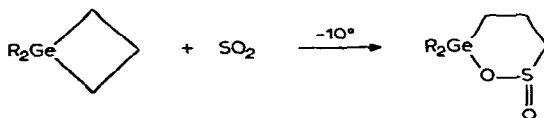
et W.H. ATWELL

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan (U.S.A.)

(Reçu le 20 août 1970)

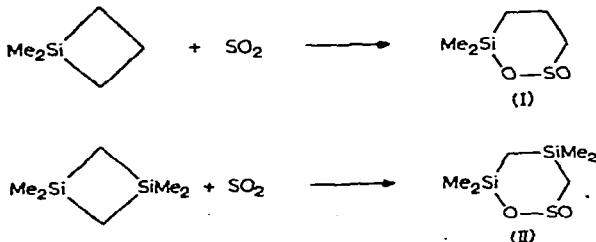
Au cours de travaux antérieurs nous avons étudié la réactivité des liaisons métal-carbone vis à vis du soufre^{1,2} et de ses oxydes²⁻¹². La réaction d'insertion de SO₂ dans les liaisons Sn-C^{3,6,7,13,14} ou Pb-C^{5,15,16} est réalisée aisément à basse température.

Dans le cadre particulier de l'étude des métallocyclobutanes du Groupe IVB, nous avons déjà obtenu des sultines organogermaniques², qui constituent les seuls exemples d'insertion de SO₂ dans la liaison Ge-C:

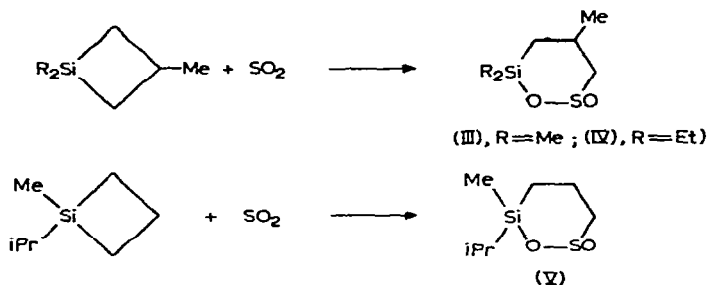


A notre connaissance, les réactions suivantes constituent les premiers exemples d'insertion de SO₂ dans la liaison Si-C.

Les silacyclobutanes alcoylés réagissent sur SO₂ par l'intermédiaire d'une liaison Si-C cyclobutanique:

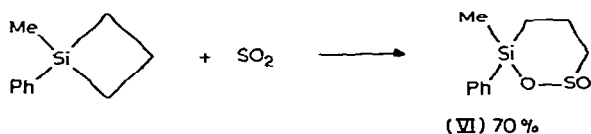


*Partie IV voir réf. 11; Communication préliminaire, réf. 12.

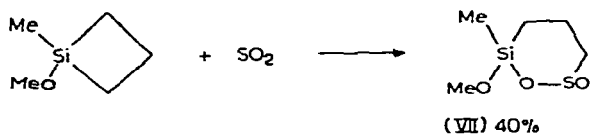


Ces réactions ont lieu très lentement vers -30° , mais sont plus rapides sous pression vers 50° (3 à 9 jours). Les rendements atteignent 80 à 90%. En ce qui concerne ces dérivés alcoylés, le mode d'insertion de SO_2 est le même que celui de SO_3 ^{8, 11, 17}.

Mais, contrairement à l'anhydride sulfurique^{10, 11}, SO_2 s'insère exclusivement dans une liaison Si-C cyclobutanique du 1-méthyl 1-phényl silacyclobutane, la liaison Si-C aryle étant respectée:



du 1-méthyl 1-méthoxy silacyclobutane, en respectant la liaison Si-O:



L'introduction d'un groupement électronégatif sur le silicium (Ph, OMe) diminue la réactivité de la liaison Si-C cyclobutanique. En outre, nous n'avons pas observé de réaction d'insertion de SO_2 avec le 1-méthyl 1-chloro silacyclobutane, qui réagissait avec SO_3 pour donner une silasultone chlorée^{10, 11}. Enfin, alors que les produits d'insertion de SO_3 , et en particulier les sultones siliciées⁸⁻¹¹, sont monomères, les sultines obtenues à partir de SO_2 donnent des associations moléculaires comme les sulfinates d'étain ou de plomb^{5, 6}. Celles-ci peuvent toutefois être considérablement ralenties par la présence de substituants encombrants (composé V), ou même supprimées (les composés trisubstitués III et IV sont monomères dans le benzène après plusieurs semaines).

Ces premiers résultats indiquent des différences importantes quant aux réactions d'insertion de SO_2 et de SO_3 dans la liaison métal-carbone. Leur interprétation, ainsi que l'analyse spectrale et stéréochimique des sultines organosiliciques, seront abordées dans un mémoire ultérieur.

Le Tableau 1 rassemble quelques constantes physiques et les résultats d'analyse des nouveaux composés organosiliciques précédemment signalés.

TABLEAU I

Composés	Eb. (°C/mm Hg)	d_4^{20}	n_D^{20}	analyse trouvé (calc.)		
				C (%)	H (%)	S (%)
I	62°/0.01	1.1375	1.4878	36.67 (36.55)	7.37 (7.36)	19.47 (19.51)
II	—	—	1.4382	34.07 (34.58)	7.44 (7.68)	
III	60°/0.05	1.0853	1.4755	40.40 (40.41)	8.05 (7.91)	18.09 (17.98)
IV	95°/0.1	1.0558	1.4789	46.65 (46.55)	8.83 (8.79)	15.58 (15.53)
V	64°/0.05	1.0846	1.4820	44.05 (43.70)	8.39 (8.38)	16.67 (16.66)
VI	décomp.	—	—	53.11 (53.05)	6.29 (6.23)	14.28 (14.16)
VII	70°/0.1	1.2053	1.4761	33.43 (33.30)	6.72 (6.70)	17.86 (17.78)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Mazerolles, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 143.
- 2 J. Dubac et P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1968) 411.
- 3 W. Kitching, C.W. Fong et A.J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767.
- 4 W. Kitching, B.F. Hegarty, S. Winstein et W.G. Young, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 253.
- 5 C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 365.
- 6 C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95.
- 7 C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 107.
- 8 J. Dubac et P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 3608.
- 9 J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P5.
- 10 J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C7.
- 11 J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 367.
- 12 J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *Assemblée Annuelle de la Société Chimique de France*, Rouen, 19 mai 1970.
- 13 G. Vitzthum, U. Kunze et E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 14 R.C. Edmonson et M.J. Newlands, *Chem. Commun.*, (1968) 1219.
- 15 R. Gelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.
- 16 F. Huber et F.J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 17 H. Schmidbaur, L. Sechser et M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 376.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) C20–C22