

SULFONATION DE DÉRIVÉS SILICIÉS ACÉTYLÉNIQUES ET ALLÉNIQUES FONCTIONNELS

PAUL BOURGEOIS, GEORGES MERAULT, NORBERT DUFFAUT et RAYMOND CALAS

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, 33405 Talence (France)

(Reçu le 8 janvier 1973)

SUMMARY

Sulfonating agents such as trimethylsilyl chlorosulfonate and "dioxane, SO₃", react with silylalkynes ($\Sigma\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$) in which Σ is a functional group, to yield silylacetylene sulfonates ($\Sigma = \text{OMe}, \text{Cl}$), acetylenic sulfates ($\Sigma = \text{OH}, \text{OSiMe}_3$) or SO₃ nitrogen adduct ($\Sigma = \text{NR}_2$). Allenoxysilanes $\text{Me}_3\text{Si}(\Sigma_1)\text{C}=\text{C}=\text{C}(\Sigma_2)\text{OSiMe}_3$ yield either allenic sulfate ($\Sigma_1 = \text{Me}_3\text{Si}, \Sigma_2 = \text{t-Bu}$) or silyl ketonic sulfonate ($\Sigma_1 = \text{n-Bu}, \Sigma_2 = \text{t-Bu}$). A mechanism is proposed for these reactions.

RÉSUMÉ

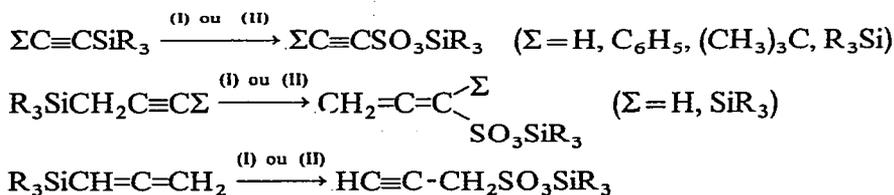
Des agents de sulfonation comme le chlorosulfonate de triméthylsilyle et le "dioxane, SO₃", réagissent avec des alcynes siliciés de formule générale : $\Sigma\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ dans lesquels Σ est un groupement fonctionnel, pour donner soit des esters sulfoniques siliciés α -acétyléniques ($\Sigma = \text{OMe}, \text{Cl}$), soit des sulfates mixtes siliciés ($\Sigma = \text{OH}, \text{OSiMe}_3$), soit un adduit de SO₃ à l'azote ($\Sigma = \text{R}_2\text{N}$).

Avec des allénoxysilanes α, C -siliciés : $\text{Me}_3\text{Si}(\Sigma_1)\text{C}=\text{C}=\text{C}(\Sigma_2)\text{OSiMe}_3$ il se forme, de manière prépondérante, soit un sulfate allénique ($\Sigma_1 = \text{Me}_3\text{Si}, \Sigma_2 = \text{t-Bu}$), soit un sulfonate cétonique ($\Sigma_1 = \text{n-Bu}, \Sigma_2 = \text{t-Bu}$).

Nous proposons une interprétation de ces résultats.

INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs¹⁻⁴ nous avons montré que le chlorosulfonate de triméthylsilyle (I) et le "dioxane, SO₃" (II) permettaient la sulfonation de composés acétyléniques et alléniques α -siliciés. Les principaux résultats sont schématisés par les équations ci-dessous :



Dans ce travail, nous avons étudié la sulfonation par (I) et (II) d'une part de composés acétyléniques type $\Sigma\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ dans lesquels Σ sont des groupements fonctionnels divers: alcool, éther, alcoxysilane, amine, d'autre part de dérivés alléniques fonctionnels: $\Sigma\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$, Σ étant un groupement alcoxysilicié.

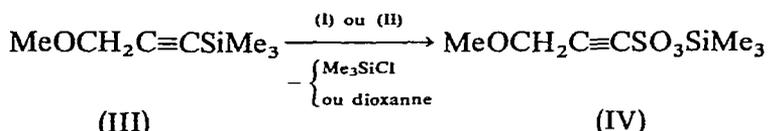
RÉSULTATS

A. Dérivés acétyléniques ($\Sigma\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$)

Nous observons d'une manière univoque l'un des deux types de réaction.

(1) Une sulfonation au niveau de la liaison carbone acétylénique-silicium et formation d'esters sulfoniques siliciés α -acétyléniques ($\Sigma = \text{OMe}, \text{Cl}$)

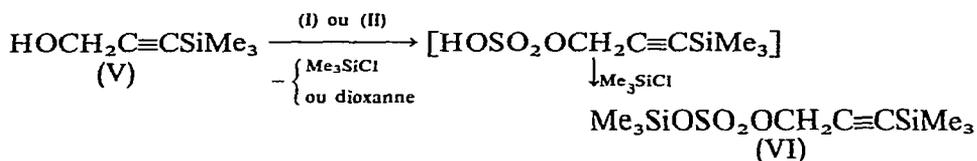
Ainsi avec le triméthylsilyl-1 méthoxy-3 propyne-1 nous obtenons le sulfonate acétylénique (IV):



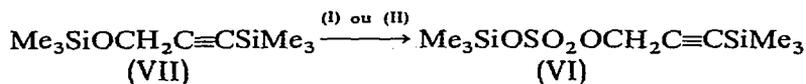
Un résultat identique avait déjà obtenu¹ avec le triméthylsilyl-1 chloro-3 propyne-1.

(2) Des sulfonations au niveau du groupement fonctionnel ($\Sigma = \text{OH}, \text{OSiR}_3, \text{NR}_2$)

Ainsi avec le triméthylsilyl-1 propyne-1 ol-3, (V), il se forme d'une manière univoque un sulfate propargylique, isolé sous forme de sulfate mixte triméthylsilié (VI).

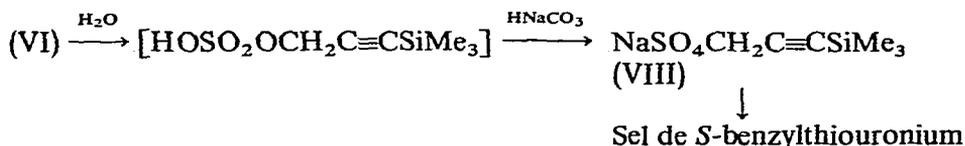


Avec l'alcoxysilane correspondant à l'alcool (V), nous obtenons directement (VI):

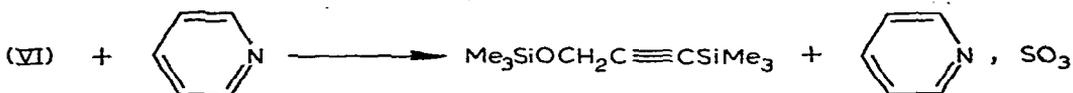


Le composé (VI) a été identifié par ses caractéristiques physicochimiques IR, RMN ainsi que par les deux réactions suivantes:

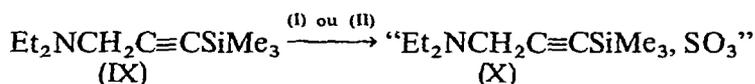
(a) hydrolyse qui conduit à l'acide, lui-même identifié par son sel de thiouronium



(b) enlèvement du groupement SO_3 au moyen de la pyridine avec régénération de l'alcoxy-silane de départ; des réactions de désulfonation de ce type avaient été observées auparavant avec d'autres composés sulfoniques siliciés⁴:



Les agents de sulfonation (I) et (II) réagissent également sur le triméthylsilyl-1 *N,N*-diéthylamino-3 propyne-1 pour donner un adduit de SO_3 de type amine tertiaire, SO_3 (X).

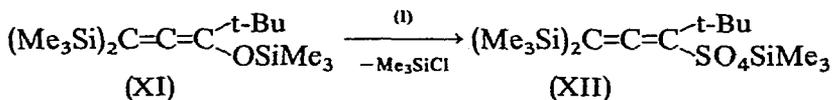


A température ambiante, le composé (X) ne réagit pas avec l'eau. Chauffé à 100° pendant 4 h il ne subit aucune transformation.

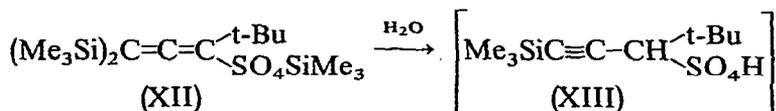
B. Dérivés alléniques

Récemment, nous avons mis au point une méthode de synthèse des allénoxy-silanes de formule générale: $\text{Me}_3\text{Si}(\Sigma_1)\text{C}=\text{C}=\text{C}(\Sigma_2)\text{OSiR}_3$ ⁵, dérivés non décrits jusqu'ici. Nous avons envisagé leur sulfonation.

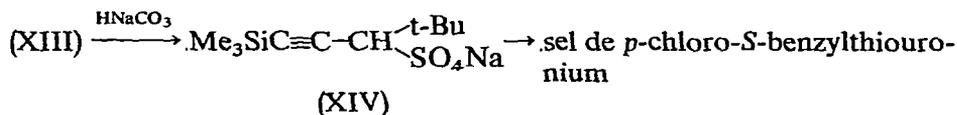
Avec le composé (XI) il se forme d'une manière univoque le sulfate silicié α -allénique (XII):



Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure proposée pour (XII). Lorsqu'on le traite par l'eau, on obtient un composé solide très hygroscopique; il s'agit très vraisemblablement du sulfate acide acétylénique (XIII), sous forme d'hydrate:

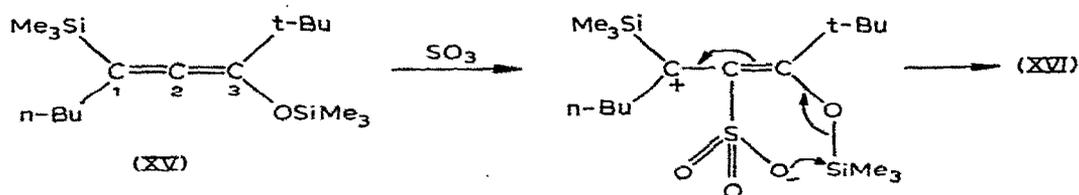


Ce dernier n'a pu être isolé à l'état pur mais, traité par une solution aqueuse de HNaCO_3 , il conduit au sel de sodium correspondant (XIV) qui a été identifié sous forme de complexe de *p*-chlorobenzylthiuronium.



Il faut remarquer qu'au cours de la réaction d'hydrolyse il y a eu scission d'un des groupements SiMe_3 liés au carbone allénique, accompagnée d'une transposition propargylique.

Nous avons également envisagé la sulfonation de l'allénoxy-silane (XV) et



PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Sulfonation des dérivés propargyliques siliciés

D'une manière générale, nous ajoutons, goutte à goutte, le chlorosulfonate de triméthylsilyle ou le "dioxanne, SO_3 " (en solution dans CH_2Cl_2) à une quantité équimoléculaire du dérivé propargylique. La réaction a lieu instantanément. Par distillation nous éliminons le triméthylchlorosilane ou le dioxanne puis isolons le composé sulfonique ou sulfurique. Dans le cas de l'amine (IX) la réaction est effectuée en solution dans CH_2Cl_2 et l'adduit de SO_3 (X), purifié par cristallisation dans un mélange benzène-cyclohexane.

Les rendements, constantes physiques, microanalyses et caractéristiques physicochimiques sont reportés dans les Tableaux 1 et 2.

Caractérisation du composé (VI)

(a) *Sel de sodium.* A 5 g de (VI) en solution dans l'éther on ajoute 20 ml d'eau puis la phase aqueuse est neutralisée par la soude à 10%. Le sel de sodium ainsi obtenu est traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de *S*-benzylthiuronium et conduit au sulfate de *S*-benzylthiuronium correspondant à (VI). F 118–119° ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Et}$, EtOH). (Trouvé: C, 44.88; H, 5.82; S, 16.88; Si, 7.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$ calc.: C 44.92; H, 5.88; S, 17.11; Si, 7.48%.)

(b) *Désulfonation* Un mélange de 28 g de (VI) et 8 g de pyridine est chauffé au reflux du cyclohexane pendant 1 h. Il se forme un solide qui est essoré, il s'agit du complexe "pyridine SO_3 ". F 153° (Rdt. 75%). De la solution cyclohexanique on isole 17 g d'alcoxyasilane (VII).

TABLEAU 1

RENDEMENTS, CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSES DES DÉRIVÉS PROPARGYLIQUES SULFONIQUES OU SULFURIQUES

| Composés | Rdt. ^a % | Eb. ou F. (°C _{mmHg}) | Analyse Trouvé (calc.) (%) | | | |
|----------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | | C | H | S | Si |
| IV | 60 | Eb. ₃ 106–107 | 37.08 (37.83) | 6.09 (6.30) | 15.06 (14.41) | 11.98 (12.61) |
| VI | 64 83 ^b | Eb. ₁ 125 | 38.60 (38.57) | 7.20 (7.14) | 11.12 (11.43) | 18.82 (20.00) |
| X | 85 | F. 100–102 | 44.97 (45.62) | 7.98 (7.98) | 11.88 (12.16) | 9.97 (10.64) |

^a Avec les deux agents de sulfonation, les rendements sont à peu près identiques. ^b À partir de (VII).

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES IR ET RMN

| Composés | IR (cm^{-1}) | RMN δ (ppm) |
|--|------------------------|--|
| $CH_3OCH_2C\equiv CSO_3SiMe_3$ (a) (b) (c) (IV) | $\nu(C\equiv C)$ 2,200 | (a) 3.26 (b) 4.20 (c) 0.40 |
| $Me_3SiSO_4CH_2C\equiv CSiMe_3$ (a) (b) (c) (VI) | $\nu(C\equiv C)$ 2,180 | (a) 0.46 (b) 4.76 (c) 0.20 |
| $"Et_2NCH_2C\equiv CSiMe_3, SO_3"$ (a) (b) (c) (X) | $\nu(C\equiv C)$ 2,170 | (a) $\begin{matrix} 3.22 \\ 1.33 \end{matrix}$ (b) 4.05 (c) 0.10 |

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES DES SULFONATES ET SULFATES CORRESPONDANT AUX ALLÈNES

| Composés | Rdt. (%) | Eb. ($^{\circ}C_{mmHg}$) | Analyse calc. (trouvé) (%) | | | |
|----------|----------|----------------------------|----------------------------|----------------|----------------|------------------|
| | | | C | H | S | Si |
| XII | 75 | Eb. _{0.1} 130 | 47.05 (47.04) | 8.82 (8.42) | 7.84 (7.64) | 20.58 (20.00) |
| XVI | 70 | Eb. _{0.1} 110 | 50.52 (50.50) | 9.47 (9.09) | 8.42 (8.38) | 14.73 (13.95) |

TABLEAU 4: CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES (IR, RMN)

| Composé | IR (cm^{-1}) | RMN δ (ppm) |
|---|------------------------------------|----------------------------|
| $(Me_3Si)_2C=C-C \begin{matrix} \text{t-Bu (b)} \\ \text{SO}_4SiMe_3 \text{ (c)} \end{matrix}$ (a) (XII) | $\nu(C=C=C)$ 1930 | (a) 0.25 (b) 1.50 (c) 0.45 |
| $(a) \begin{matrix} SO_3SiMe_3 \text{ (c)} \\ \\ Me_3Si \\ \text{C} \\ \\ n-Bu \end{matrix} - C - C \begin{matrix} \text{t-Bu (b)} \\ \\ O \end{matrix}$ (XVII) | $\nu(C=C)$ 1560 $\nu(C=O)$ 1680 | (a) 0.20 (b) 1.20 (c) 0.40 |

B. Sulfonation des dérivés alléniques

Le processus expérimental est le même. Les caractéristiques des composés sulfoniques sont reportées ci-dessous.

Caractérisation de XII

(1) 8 g (0.05 mole) de (XII) sont traités par 100 ml d'éther contenant 2 ml d'eau. Après évaporation il reste un résidu solide qui devient rapidement deliquescent. Son spectre IR ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ à 2170 cm^{-1}) et le sel de sodium décrit ci-dessous permettent de lui attribuer la formule correspondant à l'acide (XIII).

(2) 2 g d'acide (XIII) dissous dans 10 ml d'eau sont neutralisés par HNaCO_3 (10%) et le sel en solution mis en présence de chlorhydrate de *p*-chloro-*S*-benzylthiouronium; il se forme le dérivé cristallisé correspondant à (XIV). F 245° ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Et, EtOH}$). (Trouvé; C, 46.51; H, 6.12; N, 6.60; S, 13.87; Si, 6.14. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{SiCl}$ calc.: C, 46.55; H, 6.25; N, 6.03; S, 13.79; Si, 6.03 %.)

Caractérisation de (XVII)

Selon la technique décrite ci-dessus nous avons obtenu le sulfonate de *p*-chloro-*S*-benzylthiouronium correspondant à (XVII). F $113\text{--}114^\circ$ (éthanol). (Trouvé; C, 50.72; H, 7.09; N, 5.32; S, 12.44; Si, 5.05. $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{SiCl}$ calc.: C, 50.76; H, 7.11; N, 5.34; S, 12.30; Si, 5.34 %.)

CONCLUSION

Ces divers résultats montrent l'influence des substituants du système acétylénique ou allénique lors de la sulfonation.

Avec des groupes tels que H, C_6H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, R_3Si , CH_2Cl , CH_3O peu réactifs vis-à-vis de la sulfonation, la réaction prépondérante est une fixation de SO_3 sur le système insaturé accompagné d'une scission de la liaison Si-C (insaturée). Nous obtenons ainsi des sulfonates siliciés α -acétyléniques ou α -alléniques qui, à notre connaissance, n'avaient pas été obtenus auparavant.

Lorsqu'un des substituants comporte un groupement fonctionnel réactif vis-à-vis de la sulfonation (OH, OSiR_3 , NR_2), la liaison C-Si n'est pas scindée comme précédemment mais on observe dans la plupart des cas une fixation de SO_3 au niveau de la fonction. Ces réactions nous ont permis entre autre de synthétiser des sulfates acétyléniques C-siliciés.

On peut penser que de tels composés pourront avoir une utilisation comme agent de synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Calas et P. Bourgeois, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 268 (1969) 1525.
- 2 P. Bourgeois et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 89.
- 3 P. Bourgeois et G. Merault, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 275 (1971) 714.
- 4 G. Merault, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux, 1972.
- 5 G. Merault, J.-P. Picard, P. Bourgeois, J. Dunogues, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C80.
- 6 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 367.
- 7 J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington et R. H. Prince, *Trans. Faraday. Soc.*, (1963) 51.