

## Preliminary communication

### Sultones organométalliques

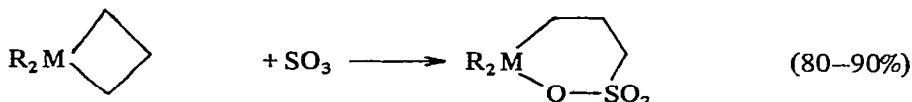
#### II\*. Hydrolyse des sila-4 butanesultones-1,4: une voie d'accès aux acides sulfoniques et aux sulfonates organosiliciques.

JACQUES DUBAC et PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques et E.R.A. des Organogermes, Faculté des Sciences, 118 route de Narbonne, Toulouse (France)

(Reçu le 28 septembre 1969)

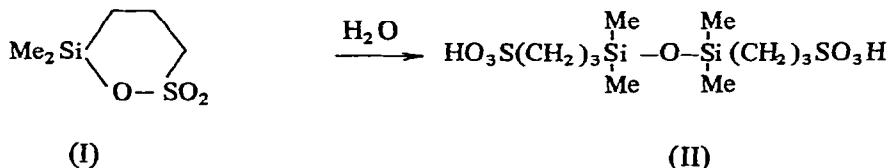
Les réactions d'expansion du cycle à quatre chaînons des sila- et germacyclobutanes que nous avons réalisées par le soufre<sup>1,2</sup> et par l'anhydride sulfureux<sup>2</sup> ont été poursuivies par la sulfonation de ces hétérocycles<sup>3</sup>; comme avec les organosilanes linéaires<sup>4-6</sup>, la réaction d'insertion d'une molécule SO<sub>3</sub> dans la liaison métal-carbone s'effectue de manière univoque avec un très bon rendement:



(M = Si; R = Me, Et, n-Bu;  
 M = Ge; R = Et, n-Bu)

D'autre part, Schmidbaur *et al.*<sup>7</sup> ont signalé récemment la sulfonation d'un disila-1,3 cyclobutane.

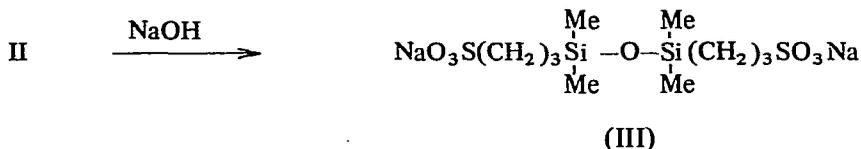
Comme l'hydrolyse de sulfonates cycliques du germanium<sup>2</sup> en acides sulfoniques, celle des silasultones aboutit aisément aux acides sulfoniques organosiliciques. Ainsi, la diméthyl-4,4 sila-4 butanesultone-1,4, composé thermiquement stable<sup>3</sup> et d'un accès facile à partir du méthylchlorosilane<sup>★</sup>, est totalement hydrolysée à température ordinaire:



★Partie I voir référence 3.

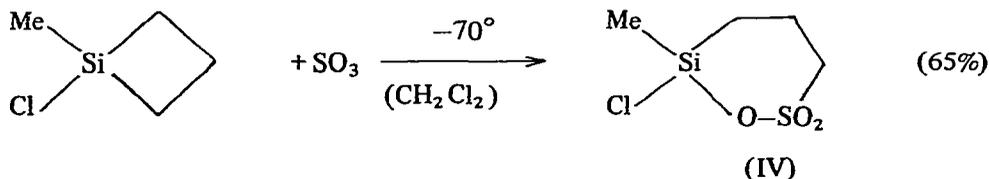
★★Le diméthyl-1,1 sila-1 cyclobutane est accessible en trois étapes à partir du méthylchlorosilane<sup>8</sup>.

L'acide sulfonique II, soluble dans l'eau, précipité par l'éthanol, est isolé quantitativement sous forme de monohydrate. L'acide anhydre (p.f. 72–74°) est obtenu par chauffage sous vide. Le sulfonate de sodium est préparé simplement par neutralisation, en présence de phénolphthaléine, de l'acide II:

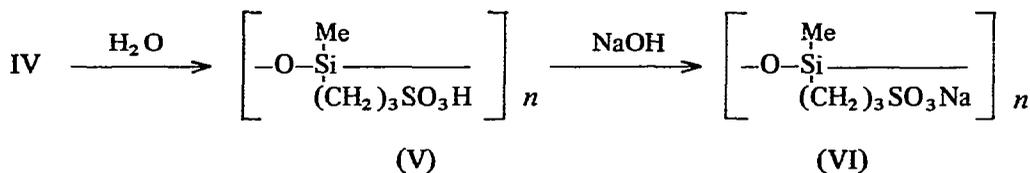


Après chauffage prolongé à 135°/0.1 mm, le sulfonate III se présente sous la forme d'une poudre blanche soluble dans l'eau et aux propriétés détergentes.

La synthèse de polysiloxanes a été envisagée à partir des silasultones chlorées, comme la méthyl-4 chloro-4 sila-4 butanesultone-1,4 préparée par sulfonation du méthyl-1 chloro-1 sila-1 cyclobutane:



(IV, anal.:  $d_4^{20}$  1.4091;  $n_D^{20}$  1.4870; Éb. 122°/0.1 mm (décomp.))



Le polymère V est une huile brune très visqueuse, et le polymère VI se présente sous forme d'un solide blanc soluble dans l'eau.

La dichloro-4,4 sila-4 butanesultone-1,4 (VII), issue de la sulfonation à –70° du dichloro-1,1 sila-1 cyclobutane, est un liquide instable vers 100° qu'il est difficile d'isoler par distillation. Son hydrolyse conduit à des polysiloxanes tridimensionnels hydrosolubles.

#### 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 J. Dubac et P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) sous presse.
- 4 R.W. Bott, C. Eaborn et T. Hashimoto, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 442.
- 5 R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 263 (1966) 243.
- 6 H. Schmidbaur, L. Sechser et M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 7 H. Schmidbaur, L. Sechser et M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 376.
- 8 V.M. Vdovin, K.S. Pushchevaya et A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 141 (1961) 843.