

SULFONATION D'ALCYNES SILICIÉS ET SYNTHÈSE D'ACIDES SULFONIQUES α -ACÉTYLÉNIQUES

PAUL BOURGEOIS ET RAYMOND CALAS

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé
au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence (France)*

(Reçu le 12 novembre 1969)

SUMMARY

The sulfonation of α -silylalkynes $R'C\equiv CSiR_3$ under standard conditions yields different unsaturated sulfonic compounds, depending on the starting materials: SO_3 triple bond adducts or silyl α -acetylenesulfonates $R'C\equiv CSO_3SiR_3$. Hydrolysis of these latter compounds gives, when R' is a trialkylsilyl or tert-butyl group, the corresponding α -acetylenesulfonic acids, which as far as we know, have not yet been reported. A mechanism of these sulfonation reactions is proposed.

RÉSUMÉ

La sulfonation des alcynes α -siliciés $R'C\equiv CSiR_3$, dans des conditions déterminées, conduit suivant la nature du groupe R' à divers composés sulfoniques insaturés: des dérivés d'addition de SO_3 à la triple liaison ou des sulfonates siliciés α -acétyléniques de type $R'C\equiv CSO_3SiR_3$. Dans le cas où R' est un groupe trialkylsilyle ou tertibutyle, l'hydrolyse de ces sulfonates siliciés permet d'obtenir les acides sulfoniques α -acétyléniques correspondants qui ne semblent pas avoir été encore préparés. Un mécanisme de ces réactions de sulfonation est proposé.

INTRODUCTION

Dans une note précédente¹, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des dérivés siliciés d'acides sulfoniques α -acétyléniques par insertion d'un groupement SO_3 entre les atomes de carbone et de silicium de certains alcynes α -siliciés. Nous utilisons le chlorosulfonate de triméthylsilyle comme agent de sulfonation.

Eaborn et Bott² signalent également une réaction de ce type par sulfonation du (phényléthynyl)triméthylsilane au moyen de l'anhydride sulfurique.

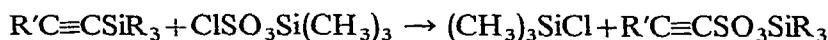
Les réactions des alcynes siliciés avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle sont à rapprocher de celles que nous avons décrites avec les arylalkylsilanes et les vinylalkylsilanes³. Toutefois, dans le cas des dérivés acétyléniques, la réaction n'est pas toujours univoque: avec certains de ces dérivés, on observe des réactions d'addition sur la liaison acétylénique.

Certaines sulfonations ont été également effectuées en utilisant le "dioxanne·SO₃" et nous ont donné des résultats comparables.

RÉSULTATS

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle réagit avec les alcynes siliciés R'C≡CSiR₃ pour donner suivant la nature de R', soit des composés sulfoniques siliciés α-acétyléniques, soit des dérivés siliciés sulfoniques éthyléniques :

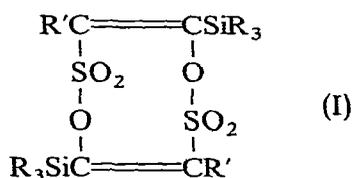
- (1). Lorsque R' est un groupe attracteur d'électrons, par exemple C₆H₅, ClCH₂, ou un groupement trialkylsilyle : (CH₃)₃Si, (C₂H₅)₃Si, les produits principaux de la réaction sont les esters siliciés d'acides sulfoniques α-acétyléniques¹ :



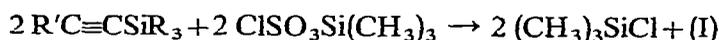
L'hydrolyse des (trialkylsilyl)acétylènesulfonates siliciés conduit aux acides sulfoniques α-acétyléniques α'-siliciés qui n'avaient pas été décrits :



- (2). Dans le cas où R' est un groupement alkylé linéaire : C₄H₉, C₅H₁₁, on obtient des composés siliciés cristallisés non hydrolysables. Les propriétés physiques et chimiques permettent de leur attribuer une structure cyclique (I) :



L'équation de la réaction est la suivante :



Les caractéristiques de quelques dérivés du type (I) sont rassemblées dans le Tableau 1.

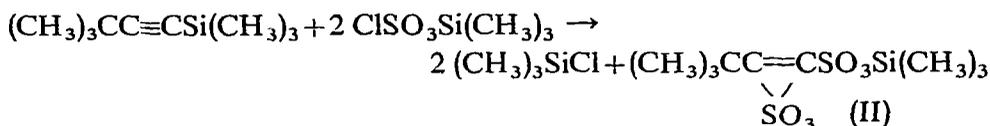
TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS DU TYPE (I)

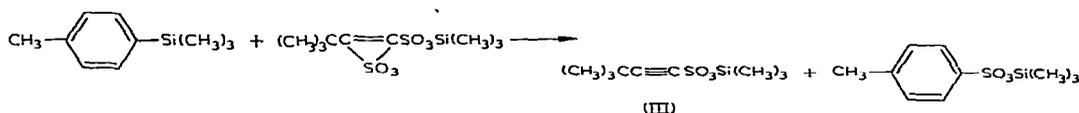
R'	R	Rdt. (%)	F (°C)	Analyse, trouvé (calc.) (%)			
				C	H	S	Si
n-C ₄ H ₉	CH ₃	60	136-137	46.22 (46.13)	7.71 (7.69)	13.85 (13.67)	12.08 (11.96)
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	55	96	51.96 (52.17)	8.46 (8.70)	11.59 (11.59)	10.50 (10.04)
n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	60	135	48.60 (48.35)	8.21 (8.05)	12.74 (12.89)	11.40 (11.28)
C ₆ H ₅	CH ₃ ^a	10	210	51.96 (51.96)	5.63 (5.51)	12.60 (12.59)	11.18 (11.03)

^a Ce dérivé est obtenu en même temps que le phénylacétylènesulfonate de triméthylsilyle lors de la sulfonation du (phényléthynyl)silane.

(3). R' est un groupement alkylé tertiaire. Dans le cas du 1-(triméthylsilyl)-3,3-diméthyl-1-butyne, nous obtenons un dérivé éthylénique disulfonique (II):

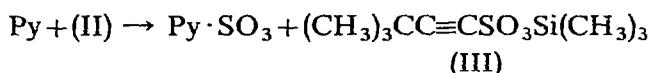


(II) correspond à un dérivé d'addition de SO_3 ; il est possible de l'utiliser comme agent de sulfonation: il perd alors SO_3 en redonnant la triple liaison. Il réagit en effet sur les arylalkylsilanes, par sulfonation de la liaison Ar-Si, pour donner d'une part un arènesulfonate silicié, d'autre part, le dérivé silicié de l'acide sulfonique α -acétylénique; ainsi:

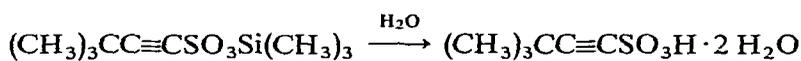


Ce procédé constitue une voie d'accès nouvelle aux composés sulfoniques α -acétyléniques du type (III).

La désulfonation de (II) peut être réalisée aussi avec la pyridine:

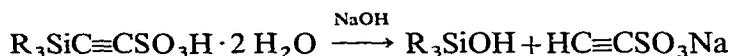


Par hydrolyse du dérivé (III), nous obtenons l'acide sulfonique α -acétylénique correspondant:

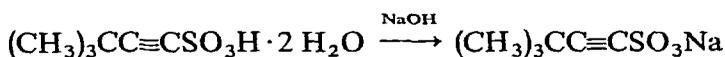


Les acides sulfoniques α -acétyléniques α' -siliciés préparés précédemment par nous¹ et l'acide tertibutylacétylènesulfonique ci-dessus sont, à notre connaissance, les premiers exemples d'acides sulfoniques α -acétyléniques. Ces composés sont des solides hydratés relativement stables à la chaleur.

Du point de vue de leur réactivité chimique, la liaison Si-C des acides sulfoniques α -acétyléniques α' -siliciés est scindée par les bases lors de la neutralisation; il se forme le sel de sodium de l'acide acétylènesulfonique⁴:



alors que le dérivé carboné donne le sel de sodium de l'acide sulfonique de départ caractérisé par son sel de *S*-benzylisothiuronium.



DISCUSSION ET MÉCANISME

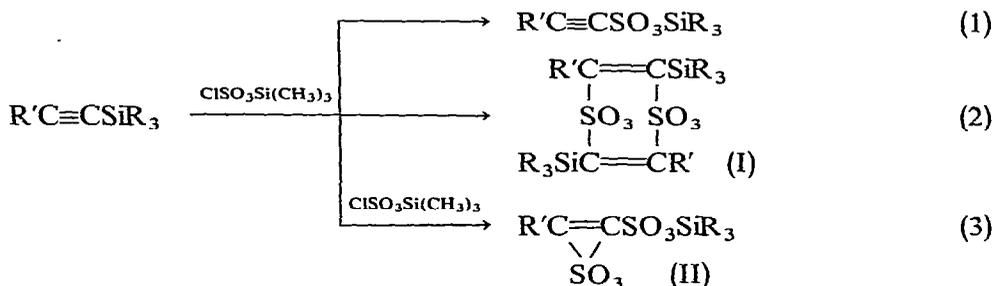
Le mécanisme proposé s'appuie sur les remarques suivantes:

(1). Dans la molécule d'alcyne α -silicié: $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CSiR}_3$, on peut penser qu'il y a recouvrement d_π - p_π entre les orbitales p du carbone et les orbitales d vacantes de

l'atome de silicium. Cette délocalisation qui se manifeste en particulier par un abaissement de fréquence de la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ des alcynes siliciés, comme nous le verrons par la suite, peut expliquer quelques unes de leurs propriétés chimiques.

- (2). La délocalisation due au groupement SiR_3 , associée à son effet stérique, assure un rôle protecteur de la triple liaison vis à vis des réactions secondaires. En effet, lors de l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur les alcynes non siliciés, il se forme des produits instables, d'identification difficile, dans lesquels on met en évidence par spectrographie infrarouge la liaison $\text{C}=\text{O}$.
- (3). Lors de la sulfonation de certains alcynes siliciés (R' étant un groupement aliphatique linéaire), la réaction d'addition sur la liaison acétylénique est prépondérante. Nous n'observons pas la scission de la liaison $\text{Si}-\text{C}$, qui a toujours lieu avec les arylalkylsilanes et vinylalkylsilanes. Il est certain que la conjugaison, plus importante, assure le renforcement de la liaison $\text{Si}-\text{C}$.

La formation des dérivés obtenus par sulfonation des composés $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CSiR}_3$ peut s'expliquer par les effets électroniques et stériques du substituant R' .



La réaction (1) a lieu dans le cas où R' est attracteur d'électrons : la triple liaison est désactivée, la réaction d'addition est donc défavorisée et la réaction principale est la formation du dérivé sulfonique α -acétylénique.

On observe une réaction de type (2) lorsque R' est donneur d'électrons : la densité électronique au niveau de la triple liaison est importante ; le produit prépondérant est un dérivé d'addition dont la forme stable est un dimère du type (I).

Dans le cas où R' est un groupe $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, l'effet électronique qui polarise fortement la triple liaison doit permettre la formation d'un composé d'addition, mais celui-ci ne peut donner un dimère de type (I) pour des raisons stériques. Il réagit à nouveau sur le chlorosulfonate de triméthylsilyle selon la réaction (3).

Avec les dérivés dans lesquels $\text{R}' = \text{SiR}_3$, la conjugaison des groupes siliciés d'une part, l'effet stérique d'autre part, ne sont pas en faveur d'une évolution selon (2) ou (3).

Le phénomène de conjugaison dans les alcynes siliciés a été mis en évidence par la spectrographie infrarouge^{5,6}. Les auteurs se basent sur l'abaissement de la fréquence de la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: en effet, la substitution d'un H par un groupement SiR_3 provoque un abaissement de l'ordre de 60 cm^{-1} . De plus, ils notent la formation de complexes plus stables avec les solvants donneurs de protons.

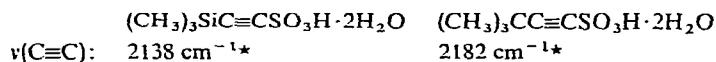
Dans nos conditions opératoires, les acides sulfoniques α -acétyléniques ne s'hydratent pas en dérivés carbonylés. Dans le cas des acides sulfoniques siliciés, cette

stabilité vis-à-vis de l'hydratation peut s'expliquer en considérant d'une part l'effet électronique, d'autre part l'effet stérique.

Effet électronique

La triple liaison est désactivée du fait de la conjugaison $d_{\pi}-p_{\pi}$, comme nous l'avons vu précédemment.

Du point de vue expérimental, cette conjugaison se manifeste lorsque l'on compare les spectres infrarouges de l'acide silicié et de son homologue carboné. On observe un abaissement de fréquence de l'ordre de 44 cm^{-1} :



Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par Buckert et Zeil⁷ pour divers dérivés du (triméthylsilyl)acétylène et du tertiobutylacétylène.

Effet stérique

Il est certain que l'effet stérique du groupe SiR_3 dans $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CSO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est un facteur important dans la protection de la triple liaison vis-à-vis des réactions d'hydratation.

En ce qui concerne l'acide sulfonique acétylénique non silicié, l'effet électronique serait favorable à la polarisation de la triple liaison du fait du groupe tertiobutyle, donc l'hydratation devrait être facilitée, mais l'effet stérique est suffisant pour inhiber cette réaction, tout au moins dans nos conditions expérimentales.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(1). Dérivé (I)

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle est ajouté progressivement au dérivé silicié acétylénique maintenu dans un bain d'eau glacée. Le triméthylchlorosilane formé est éliminé par évaporation sous pression réduite et condensé dans un piège à -75° . Le solide résiduel est lavé à l'eau, puis recristallisé dans le méthanol. Infrarouge: $\nu(\text{C}=\text{C}) 1610\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$.

(2). Dérivé (II)

Le processus expérimental est le même que précédemment: $\text{ClSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 37.5 g (0.2 mole); $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, 15.4 g (0.1 mole). On récupère 20 g de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (0.2 mole), puis par distillation, on isole 26 g de (II); Rdt. 80%; Eb. $135\text{--}138^\circ/2 \text{ mm}$; $n_D^{20} 1.4532$; $d_4^{20} 1.187$. (Trouvé: C, 35.00; H, 5.84; S, 19.95. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$ calc.: C, 34.38; H, 5.75; S, 20.38%). Infrarouge: $\nu(\text{C}=\text{C}) 1612 \text{ cm}^{-1}$. RMN: $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ singulet à 1.45 ppm; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ singulet à 0.5 ppm.

(3). Dérivé (III)

(II) (31 g, 0.1 mole) est chauffé à 150° pendant 12 h avec une quantité équimoléculaire de $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Par distillation, on isole 12 g de (III); Rdt. 50%; Eb. $99\text{--}101^\circ/1 \text{ mm}$; $n_D^{20} 1.4405$; $d_4^{20} 1.016$. (Trouvé: C, 46.02; H, 7.66; S, 13.83.

* Les spectres sont étudiés en film entre deux plaques de NaCl.

$C_9H_{18}O_3SSi$ calc. : C, 46.15; H, 7.69; S, 13.67%. Infrarouge : $\nu(C\equiv C)$ 2182 cm^{-1} . RMN : $(CH_3)_3C$ singulet à 1.3 ppm ; $(CH_3)_3Si$ singulet à 0.45 ppm.

Puis on isole 12 g de $p-CH_3C_6H_4SO_3Si(CH_3)_3$; Rdt. 52% ; Eb. 163°/16 mm, n_D^{20} 1.4960, d_4^{20} 1.125.

(4). *Acide 3,3-diméthyl-1-butynesulfonique*

A 12 g de (III) dissous dans 50 cm^3 d'éther, on ajoute 5 cm^3 d' H_2O . La réaction est exothermique. Après évaporation du solvant, on obtient 8 g de solide blanc ; Rdt. 80% ; F. 108–109° (cristallisé dans CCl_4). I.A. calc. 282 ; I.A. trouvé 286. (Trouvé : C, 36.64 ; H, 7.01 ; S, 16.02. $C_6H_{14}O_5S$ calc. : C, 36.36 ; H, 7.07 ; S, 16.16%). Infrarouge : $\nu(C\equiv C)$ 2182 cm^{-1} . RMN : $(CH_3)_3C$ singulet à 1.37 ppm.

Sel de sodium. 2 g d'acide dissous dans 5 cm^3 d'eau sont neutralisés par une solution NaOH 1 N. A cette solution, on ajoute 2.1 g de chlorure de benzylthiourée. Il se forme des cristaux de sulfonate de benzylisothiuronium ; F. 202° (recristallisé dans CH_3OH). (Trouvé : C, 51.19 ; H, 5.98 ; N, 8.58 ; S, 19.47. $C_{14}H_{19}N_2O_3S_2$ calc. : C, 51.97 ; H, 5.81 ; N, 8.56 ; S, 19.57%.)

CONCLUSION

Par sulfonation des alcynes siliciés $R'C\equiv CSiR_3$, au moyen du chlorosulfonate de triméthylsilyle, nous avons synthétisé divers composés sulfoniques non saturés :

- (1). Tout d'abord, des sulfonates siliciés α -acétyléniques. Dans le cas des (trialkylsilyl)acétylènesulfonates siliciés, nous obtenons par hydrolyse les acides (trialkylsilyl)acétylènesulfoniques qui n'avaient pas été décrits.
- (2). Nous obtenons également des dérivés siliciés sulfoniques éthyléniques cycliques non hydrolysables.
- (3). Enfin, dans le cas du 1-(triméthylsilyl)-3,3-diméthyl-1-butyne, il se forme un composé d'addition disulfonique qui se comporte comme un agent de sulfonation. La perte de SO_3 conduit à un sulfonate silicié α -acétylénique. Par hydrolyse de ce dernier, nous obtenons l'acide correspondant qui paraît être le premier acide sulfonique α -acétylénique décrit à ce jour.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS ET P. BOURGEOIS, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 268 (1969) 1525.
- 2 A. G. MACDIARMID, *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, Part 1, Dekker, New-York, 1968, p. 402.
- 3 R. CALAS, P. BOURGEOIS ET N. DUFFAUT, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 263 (1966) 243.
- 4 A. V. DOMBROVSKY ET G. M. PRILUTSKY, *J. Gen. Chem. USSR*, 25 (1955) 1887.
- 5 M. F. SHOSTAKOVSKII, N. S. SHERGINA, E. J. BRODSKAYA, O. G. YAROSH ET N. V. KOMAROV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 158 (1964) 1143.
- 6 E. A. GASTILOVICH, D. N. SHIGORIN ET N. V. KOMAROV, *Tr. Komiss. Po Spektroskop., Akad. Nauk SSSR*, 3 (1964) 70.
- 7 H. BUCHERT ET W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1043.