

*Journal of Organometallic Chemistry*, 141 (1977) 23-34  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SULFONATION DE DERIVES ALLENIQUES SILICIÉS. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS SULFONIQUES INSATURÉS

PAUL BOURGEOIS\*, RAYMOND CALAS\* et GEORGES MERAULT\*

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (No. 35) Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 15 avril 1977)

### Summary

Sulfonating agents such as trimethylsilylchlorosulfonate or "dioxan, SO<sub>3</sub>" adduct react with α-trimethylsilyl allenic compounds leading to an SO<sub>3</sub> insertion on the unsaturated bond and produce silyl esters of sulfonic acids in good yields. In most experiments the sulfonating process led to the transposition of the allenic structure into an acetylenic or conjugated diene system. We have tried to explain such changes in the unsaturated skeleton by the electronic and steric effects of the other substituents to the allenic carbon atoms.

As regards synthesis, such reactions have led to the discovery of new unsaturated sulfonic compounds which have not been studied before.

### Résumé

Les agents de sulfonation tels que le chlorosulfonate de triméthylsilyle ou l'adduit "dioxanne, SO<sub>3</sub>" réagissent avec des dérivés alléniques siliciés de type  $\text{—C=C=C—SiMe}_3$  pour conduire avec de bons rendements à des esters siliciés d'acides sulfoniques insaturés. Dans la plupart des cas la sulfonation s'accompagne de transposition: passage d'une structure allénique à une structure acétylénique ou diénique conjuguée. Nous avons tenté d'expliquer ces modifications du squelette insaturé à partir des influences électroniques et stériques des autres substituants des carbones alléniques.

Du point de vue de la synthèse, ces réactions ont permis l'accès à de nouveaux acides sulfoniques acétyléniques, alléniques ou diéniques conjugués de même qu'à un sulfate allénique, dérivés non décrits jusqu'à ce jour.

---

\* Adresse Actuelle: U.E.R. Sciences (C.U.A.G.) B.P. 592 - Pointe à Pitre 97 167 (Guadeloupe).

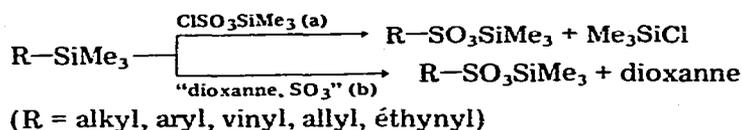
TABLEAU I  
SULFONATION DE R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=C=CR<sup>3</sup>SIME<sub>3</sub> PAR ClSO<sub>3</sub>SIME<sub>3</sub> (a) ou "dioxane, SO<sub>3</sub>" (b)

Allène no.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Sulfonation avec transposition du sulfonate	Formule No.	Sulfonation sans transposition	Formule du sulfonate No.
I	H	H	H	CH <sub>2</sub> -C≡C-H   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	VII		
II	Me	Me	Me <sub>3</sub> SI	Me-C≡C≡CSIME <sub>3</sub>   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	VIII		
III	Me	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> SI	Me-C≡C≡CSIME <sub>3</sub> <sup>a</sup>   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	IV	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -C=C=CSIME <sub>3</sub> <sup>d</sup>   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	X
IV	Me	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	Ph	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -C=C=CSIME <sub>3</sub> <sup>a</sup>   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	XI	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> -C=C=CSIME <sub>3</sub> <sup>d</sup>   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	X
V	t-Bu	Me <sub>3</sub> SiO	n-Bu	t-Bu-C≡C=CSIME <sub>3</sub>   SO <sub>3</sub> SIME <sub>3</sub>	XII		
VI	t-Bu	Me <sub>3</sub> SiO	Me <sub>3</sub> SI			t-Bu-C≡C=CSIME <sub>3</sub>   Me <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CSIME <sub>3</sub>	XIII

<sup>a</sup> Les proportions relatives de IX et X sont les suivantes: avec a (70/25) et avec b (60/40). <sup>b</sup> Le triméthylsilylbutadiène-3,4 conduit à un sulfonate du même type cependant il est très polymérisable et n'a pu être isolé. <sup>c</sup> XI est constitué par un mélange de stéréoisomères (cf. partie expérimentale).

Au cours d'études préliminaires concernant la sulfonation de dérivés alléniques  $\alpha$ -siliciés [1,2] nous avons observé deux types de réactions: celles qui ont lieu avec transposition de l'allène et celles qui n'entraînent pas de modification de la structure du système insaturé. Nous avons développé ce travail en essayant de relier les divers résultats aux effets électroniques et stériques de substituants  $d$  du composé allénique  $\alpha$ -silicié et pour cela nous avons envisagé la sulfonation de divers allènes de type  $R^1R^2C=C=C(R^3)SiMe_3$  dans lesquels  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  sont des groupes hydrocarbonés, organosiliciés ou fonctionnels.

Comme agent de sulfonation nous utilisons le chlorosulfonate de triméthylsilyle (a) ou le "dioxanne,  $SO_3$ " (b), réactifs qui ont permis déjà de réaliser la sulfonation des nombreux autres types de composés organosiliciés. Il s'agit d'une réaction d'insertion de  $SO_3$  au niveau d'une liaison C—Si qui peut être schématisée de la manière suivante [3,4].



## Résultats

Par addition de a (ou de b) à l'allène silicié nous observons une réaction exothermique qui conduit d'une part au triméthylchlorosilane ou au dioxanne, d'autre part à l'ester silicié d'un acide sulfonique dérivant de l'allène initial. Compte tenu de la structure du dérivé sulfonique ainsi formé on peut classer ces réactions de sulfonation selon trois types:

(1) Sulfonation ayant lieu avec isomérisation totale du système allénique, soit en un système acétylénique (dérivés I et II); soit en un système diénique conjugué (allénysilane IV), soit en un système cétone éthylénique conjugué (allénoxysilane V).

(2) Sulfonation qui s'accompagne d'un réarrangement partiel allène—acétylène et qui conduit à la fois à des sulfonates siliciés, acétylénique (produit majoritaire 65%) et allénique (produit minoritaire 35%).

(3) Sulfonation au cours de laquelle la structure allénique est maintenue (obtention d'un sulfate allénique).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

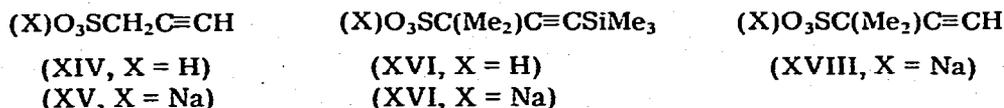
## Identification

Ces dérivés sulfoniques siliciés qui n'étaient pas connus ont été identifiés par les techniques physicochimiques: infrarouge, RMN, spectrométrie de masse; par microanalyse élémentaire et par l'identification des acides sulfoniques résultant de leur hydrolyse.

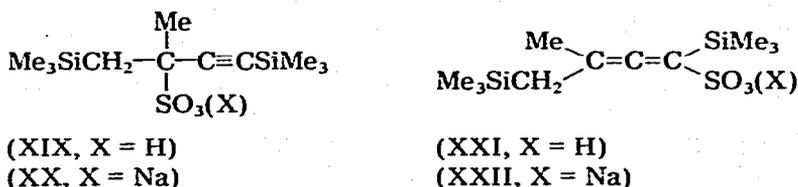
Dans la plupart des cas, l'acide lui-même n'a pas été isolé, mais nous l'avons caractérisé par ses sels métalliques ou de *S*-benzylisothiuronium.

(a) Sulfonates VII et VIII: par hydrolyse suivie d'une neutralisation des solutions aqueuses par  $NaHCO_3$  nous avons obtenu XV et XVII: sels de sodium respectivement des acides XIV et XVI (non isolés).

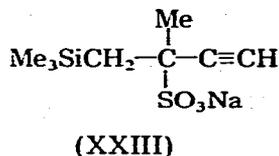
Lorsque la solution de XVI est neutralisée par la soude on observe une scission de la liaison  $\geq\text{Si}-\text{C}$  (acétylénique); le sel de sodium isolé est alors le dérivé XVIII. Des désilylations en milieu basique ont déjà été observées dans des dérivés analogues [4].



(b) Sulfonates IX et X: Ces deux composés n'ont pu être séparés, leur identification a été réalisée à partir du mélange. L'hydrolyse suivie rapidement par une neutralisation par  $\text{HNaCO}_3$ , conduit aux sels de sodium XX et XXII; les acides correspondants sont respectivement XIX et XXI (non isolés).



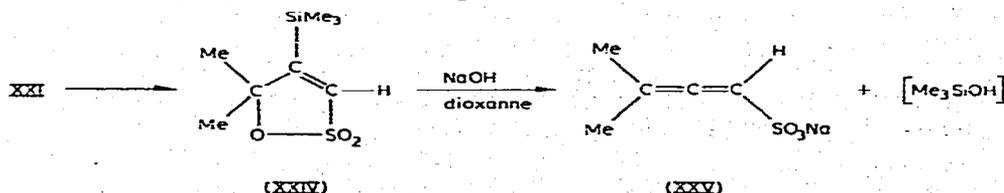
Lorsque la salification est réalisée par une solution de soude, les sels de sodium isolés sont XXII et XXIII; ce dernier correspond à la substitution de groupement  $\text{SiMe}_3$  porté par un carbone acétylénique de XX, par un atome d'hydrogène, comme nous l'avons déjà rencontré lors de la formation de XVIII.



Lorsqu'on laisse pendant plusieurs jours les acides XIX et XXI en solution dans  $\text{CHCl}_3$ , XXI se transforme progressivement en une sultone éthylénique XXIV. Dans ces mêmes conditions l'acide XIX ne subit aucune transformation.

La structure de XXIV et en particulier les positions de l'hydrogène et du groupe  $\text{SiMe}_3$  sur la double liaison ont été mises en évidence par RMN. On trouve pour H un déplacement chimique de  $\delta$  6.75 ppm, valeur qui correspondrait assez bien aux déplacements chimiques d'un hydrogène vinylique en position *gémée* par rapport à un groupe sulfonique tel qu'il ressort des travaux de Matter, Pascual et Pross [5].

Une autre confirmation de la structure de XXIV est donnée par la réaction suivante: traité par un équivalent de soude dans le dioxanne, il conduit quantitativement au sulfonate de sodium allénique XXV. Dans la partie réservée à la discussion nous proposerons une interprétation de ces résultats.





l'hypothèse du transfert cyclique de Clifford et Kitching pour expliquer le deuxième stade de la réaction, notamment la scission de la liaison C(insaturé)—SiMe<sub>3</sub> et les transpositions éventuelles qui accompagnent cette scission.

La phase initiale de la réaction est donc l'attaque de "SO<sub>3</sub>" sur un des carbones du système allénique ( $\text{>C}_1=\text{C}_2=\text{C}_3\text{<}$ ). Les divers travaux consacrés à la substitution électrophile dans cette série mettent en évidence deux possibilités d'attaque: en C<sub>1</sub> ou C<sub>3</sub> et en C<sub>2</sub>, chacun de ces sites étant plus ou moins favorisé par les effets électroniques et stériques des substituants de l'allène [6].

Outre ces effets, nous pensons que la position d'attaque est également conditionnée par la structure de l'intermédiaire sulfonique formé initialement qui doit être tel qu'il puisse permettre l'élimination d'un groupe SiMe<sub>3</sub> et la formation de l'ester sulfonique silicié.

Du point de vue des résultats expérimentaux nous observons deux types de sulfonation; celles qui se font en 1 ou 3 (cas des allénysilanes I—III et celles qui se font en 2 (allénysilanes IV et V), le cas de l'allénoxysilane VI pouvant être considéré comme un exemple particulier de ce dernier type. Dans la suite de l'exposé, nous développerons les arguments théoriques justifiant l'appartenance de chacune des réactions de sulfonation à la rubrique considérée.

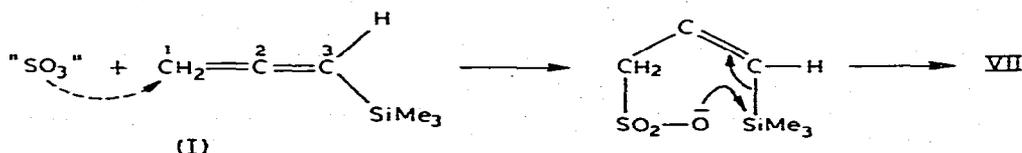
### (1) Sulfonation en C<sub>1</sub> ou C<sub>3</sub>

Celle-ci doit intervenir de manière préférentielle lorsque le caractère nucléophile de C<sub>2</sub> n'est pas très prononcé, ceci pouvant être dû à des effets peu ou pas donneurs des substituants sur C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>. Il en est ainsi dans I, II et III dont les substituants sont l'hydrogène ou des groupes saturés.

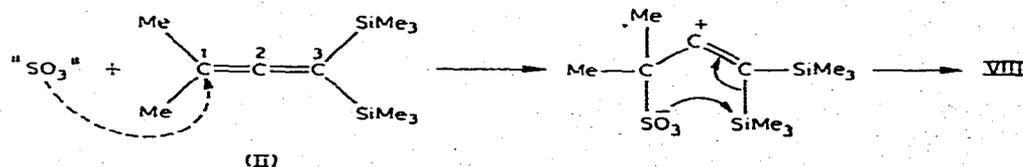
Il faut par ailleurs expliquer la sélectivité ou non de la fixation de "SO<sub>3</sub>" sur les positions 1 ou 3. Nous l'envisagerons en considérant plus particulièrement des facteurs d'ordre stérique et géométrique.

(a) *Formation de VII à partir de I.* Deux arguments peuvent être avancés pour interpréter ce résultat et justifier l'attaque univoque de "SO<sub>3</sub>" sur C<sub>1</sub>: l'encombrement en cette position est moins important qu'en C<sub>3</sub>; l'intermédiaire sulfonique résultant de cette fixation en C<sub>1</sub> permet d'envisager une désilylation à partir d'un transfert cyclique à 6 centres, géométriquement plus favorable qu'un transfert à 4 centres qu'impliquerait une attaque initiale de "SO<sub>3</sub>" sur C<sub>3</sub>.

Le processus de déroulement de la réaction est alors le suivant:

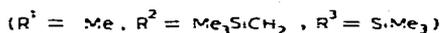
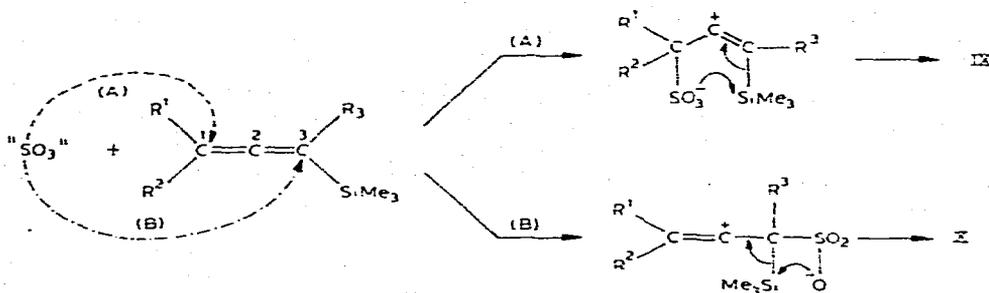


(b) *Formation de VIII à partir de II.* Les arguments concernant le transfert cyclique à 6 centres et l'encombrement plus faible en C<sub>1</sub> peuvent être repris pour justifier une fixation univoque de "SO<sub>3</sub>" en cette position et la formation de VIII.



(c) *Sulfonation de III*. L'argument stérique est ici moins net que précédemment; en effet la présence de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  sur  $\text{C}_1$  augmente l'encombrement en cette position et la sélectivité de l'attaque par " $\text{SO}_3$ ", sous contrôle stérique n'est pas très évident d'autant plus que le réactif attaquant (" $\text{SO}_3$ ") est lui-même volumineux.

On peut donc raisonnablement envisager une attaque sur les deux positions  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$  et par la suite une révolution selon les chemins A et B.



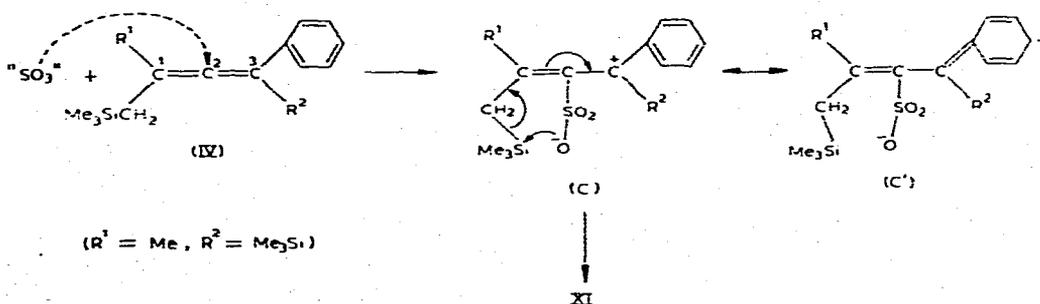
A procédant selon un transfert cyclique à 6 centres, B selon un transfert à 4 centres. Le processus A géométriquement plus favorable devrait être prépondérant ce qui impliquerait une prédominance de IX; ceci est expérimentalement vérifié (X produit minoritaire).

L'influence de l'effet stérique dû à " $\text{SO}_3$ " dans le sens d'une diminution de sélectivité lors de sa fixation, peut être renforcé par un argument expérimental: lorsqu'on fait réagir des électrophiles moins encombrants que " $\text{SO}_3$ " tels que  $\text{Br}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{RC}^+=\text{O}$ , la fixation de ces derniers a lieu de manière univoque sur  $\text{C}_1$  [2].

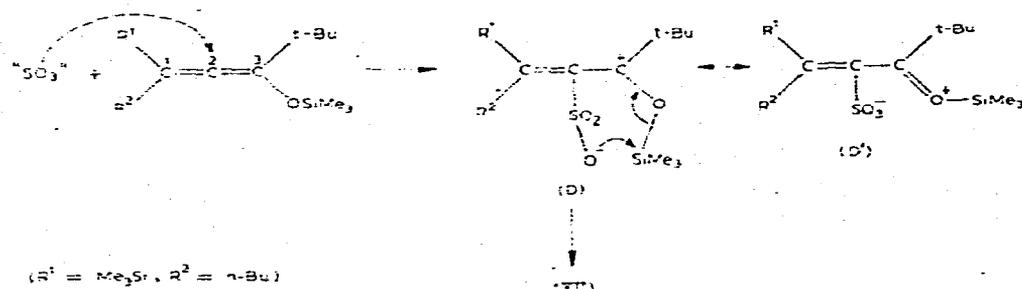
## (2) Sulfonation sur $\text{C}_2$

Celle-ci pourra intervenir lorsque les effets électroniques des substituants de l'allène rendront  $\text{C}_2$  suffisamment nucléophile ou lorsque la carbocation résultant de l'attaque initiale en cette position pourra être délocalisé du fait de la présence d'un groupe d'effet mésomère donneur. Il en est ainsi dans IV et V.

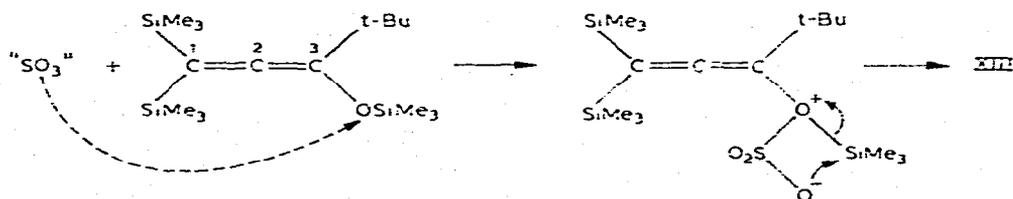
(a) *Sulfonation de IV*. La fixation de  $\text{SO}_3$  sur  $\text{C}_2$  conduit à l'intermédiaire C dans lequel le carbocation ( $\text{C}_3$ ) est délocalisé par effet du phényle (formules limites C et C'). A partir de l'une ou l'autre forme, un transfert cyclique conduit au sulfonate dienique XI.



(b) *Sulfonation de V.* Une attaque de "SO<sub>3</sub>" sur C<sub>2</sub> peut être envisagée du fait, d'une part de la présence d'un groupe t-Bu sur C<sub>3</sub>, d'autre part de la possibilité de délocalisation du carbocation en cette position par le doublet de l'oxygène du groupement OSiMe<sub>3</sub> (formules limites D et D'). L'un ou l'autre de ces intermédiaires conduit à XII à partir d'un transfert à 6 centres.



(c) *Sulfonation de VI formation du sulfate XIII.* Les arguments électroniques que nous avons développés pour V peuvent être repris pour VI, ce qui implique que la sulfonation devrait intervenir en 2. Expérimentalement il n'en est pas ainsi et la diminution de réactivité de cette position doit être imputée à l'effet stérique important en C<sub>1</sub>, du fait de la présence de deux groupes SiMe<sub>3</sub> suffisamment volumineux pour gêner l'attaque de "SO<sub>3</sub>" lui même encombrant. Ce dernier attaque alors l'autre pôle nucléophile de la molécule, l'oxygène et conduit au sulfate XIII selon:

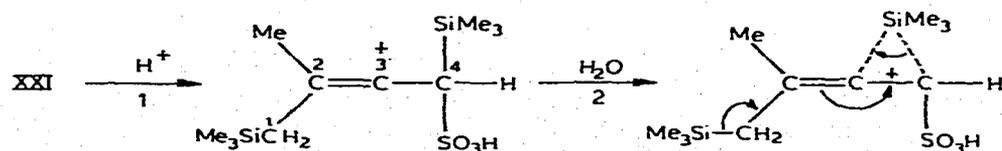


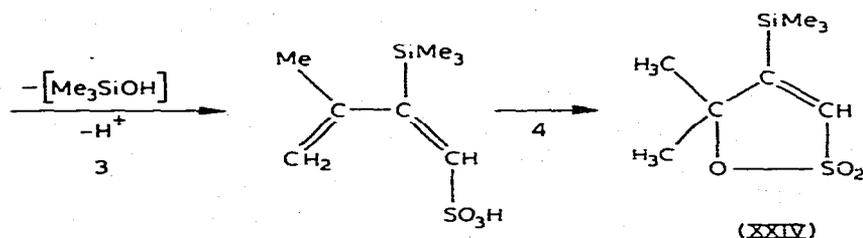
Cette formation de sulfate mixte par action de "SO<sub>3</sub>" sur les alcoxysilanes (R-OSiMe<sub>3</sub>) est générale et se déroule selon un mécanisme du même type que celui que nous proposons [7,8].

### (3) *Interprétation de la transformation: ccide sulfonique XXI en sultone éthylénique XXIV*

Avant de proposer un mécanisme il faut préciser les conditions de cette transformation: l'acide XXI mis en solution chloroformique, résulte de l'hydrolyse de l'ester silicié correspondant; comme la plupart des acides sulfoniques il est sous forme d'hydrate et de ce fait les molécules d'eau peuvent participer à diverses réactions concernant cet acide.

Le schéma réactionnel de la cyclisation est le suivant:





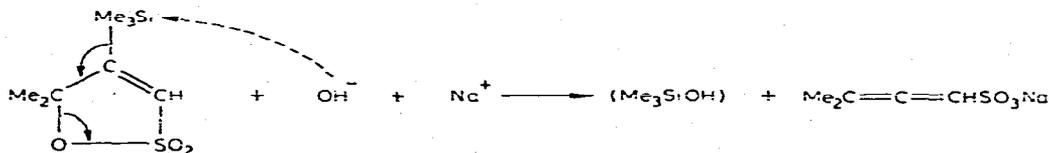
L'acide XXI subit une protonation qui compte tenu des effets des groupes présents doit avoir lieu en 4 en laissant une charge positive sur C<sub>3</sub>. (réaction 1).

A ce niveau on peut envisager une migration du groupe Me<sub>3</sub>Si de C<sub>4</sub> vers C<sub>3</sub> qui se fait d'autant mieux qu'il y a possibilité de départ du groupe SiMe<sub>3</sub> situé en position allylique (réaction 2 et 3). L'acide sulfonique diénique ainsi obtenu peut subir une cyclisation par une addition classique, de SO<sub>3</sub>H sur la double liaison C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> et conduire à la sultone XXIV [9].

Ce mécanisme suppose la migration d'un groupe silicié d'un carbone à un autre carbone adjacent. Bien que peu courant ce type de réarrangement a été signalé par Seyferth et coll. [10] à propos de l'isomérisation de l'*o*-bis(triméthylsilyl)benzène en *m*-bis(triméthylsilyl)benzène, catalysée par les acides forts.

#### (4) Formation de XXV à partir de XXIV

Cette transformation peut être expliquée à partir d'une attaque nucléophile (par OH<sup>-</sup>) du groupe Me<sub>3</sub>Si, assistée par l'ouverture du cycle sultone.



### Conclusions

Les divers résultats obtenus lors de la sulfonation des dérivés alléniques siliciés: réactions se faisant avec ou sans transposition peuvent être interprétés en tenant compte des effets électroniques et stériques des substituants du système insaturé.

Les composés obtenus: esters sulfoniques siliciés, acides sulfoniques ou sels métalliques correspondants sont nouveaux pour la plupart et leur synthèse par d'autres méthodes paraît difficilement envisageable.

Nous avons mis en évidence une réaction de cyclisation accompagnée d'une migration d'un groupement silicié d'un atome de carbone sur un autre atome de carbone contigu. Il faut souligner que peu d'exemples de transfert de ce type ont été mis en évidence en chimie organosilicique.

### Partie expérimentale

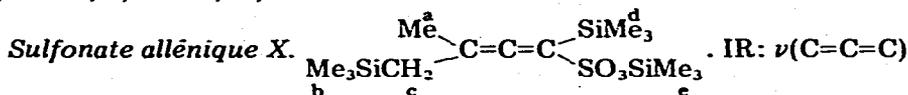
#### Esters siliciés des acides sulfoniques

D'une manière générale a ou b (en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0.1 mol est addi-



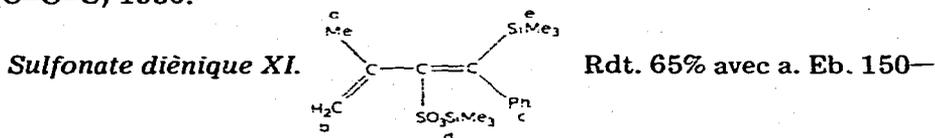
Sel de *S*-benzylthiuronium correspondant à XX: F. 202°C (AcOEt). IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2150. Analyse: Tr.: C, 46.98; S, 12.94; Si, 11.45.  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$  calc.: C, 47.34; S, 13.08; Si, 11.38%.

Sel de *S*-benzylthiuronium correspondant à XXIII: F. 165°C (AcOEt) IR:  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2100. Analyse: Tr.: C, 45.61; S, 15.32; Si, 6.81.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$  calc.: C, 45.71; S, 15.23; Si, 6.61%.

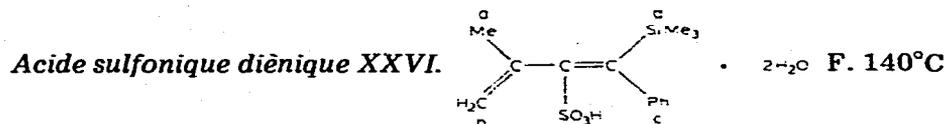


1945. RMN ( $\text{CCl}_4$ ): 1.85 ( $\text{H}_a$ , t, 3H); 0.12 ( $\text{H}_b$ , s, 9H); 1.45 ( $\text{H}_c$ , m, 2H); 0.22 ( $\text{H}_d$ , s, 9H); 0.35 ( $\text{H}_e$ , s, 9H).

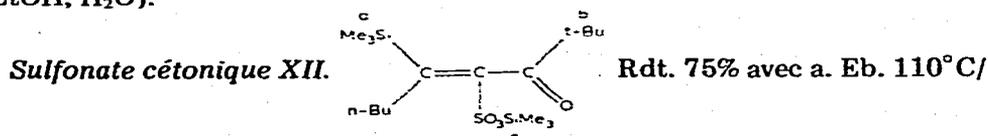
Sel de *S*-benzylthiuronium correspondant F. 169–170°C (AcOEt). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  1950.



154°C/2 mmHg. IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1615 (faible). RMN ( $\text{CCl}_4$ ): 1.58 et 2.12 ( $\text{H}_a$ , m, 3H); 4.90 et 5.20 ( $\text{H}_b$ , m, 2H en tout); 7.20 ( $\text{H}_c$ , massif, 5H); 0.06, 0.12, 0.1 et 0.38 ( $\text{H}_d$  et  $\text{H}_e$ , s, 18H (en tout)). Analyse: Tr.: C, 55.61; H, 7.00; S, 9.96; Si, 8.45.  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{SSi}_2$  calc.: C, 55.43; H, 7.22; S, 9.63; Si, 8.43%. Allénylsilane de départ: IV. Préparation et caractéristiques dans réf. [11].

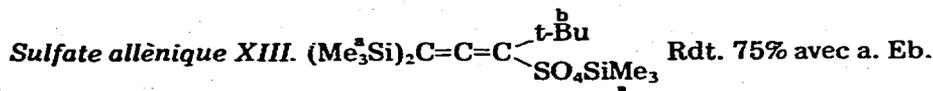


( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.10 ( $\text{H}_a$ , m, 3H); 5.50 (b m, 2H); 7.20 ( $\text{H}_c$ , massif, 5H); 0.04 ( $\text{H}_d$ , s, 9H). Sel de *S*-benzylthiuronium correspondant: F. 220°C (EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ).



0.1 mmHg. IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1680,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1560. RMN ( $\text{CCl}_4$ ): 0.20 ( $\text{H}_a$ , s, 9H); 1.20 ( $\text{H}_b$ , 9H); 0.40 ( $\text{H}_c$ , s, 9H). Analyse: Tr.: C, 50.52; S, 8.38; Si, 13.95.  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{SSi}_2$  calc.: C, 50.52; S, 8.42; Si, 14.73%.

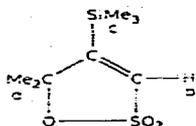
Sel de *S*-benzylthiuronium correspondant à XXVIII F. 113–114°C (AcOEt). Analyse: Tr.: C, 50.72; H, 7.09; N, 5.32; S, 12.44; Si, 5.05.  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{SiCl}$  calc.: C, 50.76; H, 7.11; N, 5.34; S, 12.30; Si, 5.34%.



130°C/0.1 mmHg. IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  930. RMN ( $\text{CCl}_4$ ): 0.25 ( $\text{H}_a$ , s, 18H); 1.50 ( $\text{H}_b$ , s, 9H); 0.45 ( $\text{H}_c$ , s, 9H). Analyse: Tr.: C, 47.04; H, 8.42; S, 7.64; Si, 20.00.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_3$  calc.: C, 47.05; H, 8.82; S, 7.84; Si, 20.58%.

Sel de *S*-benzylthiuronium correspondant à XXX: F. 245°C (AcOEt). Analyse: Tr.: C, 46.51; H, 6.12; N, 6.00; S, 13.87; Si, 6.14.  $C_{18}H_{29}N_2O_4S_2SiCl$  calc.: C, 46.55; H, 6.25; S, 13.79; N, 6.03%.

**Sultone XXIV.** On ajoute 2 ml d'eau à 0.05 M du mélange IX + X en solution dans 50 ml d'éther. L'ensemble évaporé, sous pression réduite laisse une huile brunâtre constituée par XIX et XXI sous forme d'hydrates. Cette partie huileuse est dissoute dans 100 ml de  $CHCl_3$  et la solution laissée à 30–35°C pendant 2 jours. La solution chloroformique est alors lavée par deux portions de 20 ml de solution  $HNaCO_3$  à 10%. Le chloroforme est recueilli, séché et évaporé; on récupère un solide blanchâtre qui est recristallisé dans le cyclohexane. (Dans la solution bicarbonatée on trouve le sel de sodium de XIX).



F. 111–112°C IR:  $\nu(C=C)$  1612. RMN ( $CDCl_3$ ): 1.58 ( $H_a$ , s, 6H); 6.75 ( $H_b$ , s, 1H); 0.36 ( $H_c$ , s, 9H). Analyse: Tr.: C, 43.42; H, 7.14; S, 14.40; Si, 12.32.  $C_8H_{16}O_3SSi$  calc.: C, 43.63; H, 7.27; S, 14.10; Si, 12.72%.

**Sulfonate allénique XXV.** La sultone XXIV en solution dans du dioxane est chauffé à reflux de ce dernier avec 1 éq. NaOH, pendant 2 h. Après évaporation on obtient un solide blanc qui est repris à l'éthanol anhydre bouillant;

par refroidissement de cette solution, on obtient XXV.  $Me_2C=C=C(H^b)SO_3Na$  (XXV). Solide infusible. IR:  $\nu(C=C=C)$  1968 (nujol). RMN ( $D_2O$ ): 2.02 ( $H_a$ , d, 6H); 6.10–6.30 ( $H_b$ , m, 1H). Analyse: Tr.: C, 35.35; H, 4.15; S, 18.32; Na, 13.37.  $C_5H_7O_3SNa$  calc.: C, 35.29; H, 4.11; S, 18.83; Na, 13.52%.

Sel, de *p*-chloro-*S*-benzylthiuronium: F. 147°C (AcOEt). Analyse: Tr.: C, 44.12; H, 4.88; S, 17.94; N, 7.88.  $C_{13}H_{17}ClN_2O_3S_2$  calc.: C, 44.82; H, 4.88; S, 18.39; N, 8.03%.

## Bibliographie

- 1 P. Bourgeois, G. Mèrault, N. Duffaut et R. Calas; *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 145.
- 2 P. Bourgeois, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 969.
- 3 P. Bourgeois, N. Duffaut et R. Calas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 263 (1966) 243.
- 4 P. Bourgeois et R. Calas *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 89.
- 5 A.E. Matter, C. Pascual, A. Pross *Tétrahedron*, 25 (1969) 691.
- 6 W.F. Clifford et N. Kitching *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 107
- 7 M. Caserio, *Selective Organic Transformations*, Vol. 1, Wiley, New York, 1970.
- 8 M. Schmidt et H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 469; J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbrie et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 367.
- 9 F.G. Bordwell, R.D. Chapman et C.E. Osborne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2002.
- 10 D. Seyferth et D. White, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C15.
- 11 J. Dunoguès, P. Bourgeois, J.P. Pillot, G. Mèrault et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 169.