

SYNTHESE DE NOUVEAUX ACIDES SULFONIQUES ET DE SILA-SULTONES ETHYLENIQUES

MICHELINE GRIGNON-DUBOIS, JACQUES DUNOGUES, NORBERT DUFFAUT et
RAYMOND CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (No. 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 6 juillet 1979)

Summary

The sulfonation of 1-sila-3-cyclopentenes and corresponding silabicyclohexanes by $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ leads to novel ethylenic silasultones which are hydrolyzed to their sulfonic acids. Depending upon the degree of substitution of the double bond or cyclopropane ring, a competition may occur between the usually observed C—Si bond cleavage and the until now more rarely observed C—H cleavage. An interpretation of these results is proposed.

Résumé

La sulfonation de sila-1 cyclopentènes-3 et des sila-bicyclohexanes correspondants par $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ conduit à des sila-sultones éthyléniques originales, hydrolysables en acides sulfoniques. Selon le degré de substitution de l'insaturation ou du cycle à 3 chaînons, il peut intervenir une compétition entre la scission habituelle d'une liaison C—Si et celle, rarement observée jusqu'ici, d'une liaison C—H. Une interprétation de ces résultats est proposée.

Introduction

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que les sila-1 cyclopentènes-3 et leurs homologues bicycliques réagissaient avec des agents électrophiles (MeCO^+ ou H^+) pour donner des dérivés siliciés fonctionnels [1,2].

La grande réactivité de ces substrats nous a conduits à envisager leur sulfonation. En effet les acides sulfoniques font l'objet d'études particulières en raison de leurs propriétés détergentes.

Nous rapportons ici nos résultats dans ce domaine, à partir de Ia, Ib, IIa et IIb et de chlorosulfonate de triméthylsilyle connu pour être un agent de sulfonation à la fois doux et efficace.



1. Résultats

1.1. Cas des silacyclopentènes Ia et Ib

La sulfonation s'effectue selon le Schéma 1. Avec Ia, la réaction est univoque et conduit à la silasultone IIIa (rdt. 90%). Dans le cas du dérivé Ib, on isole à côté de la sultone IIIb (58%) l'ester sulfonique IVb (30%), dans lequel la structure silacyclopenténique est conservée.

Les produits ainsi obtenus réagissent avec l'eau de manière exothermique avec ouverture du cycle et formation des acides sulfoniques correspondants.

1.2. Cas des dérivés sila-bicycliques IIa et IIb

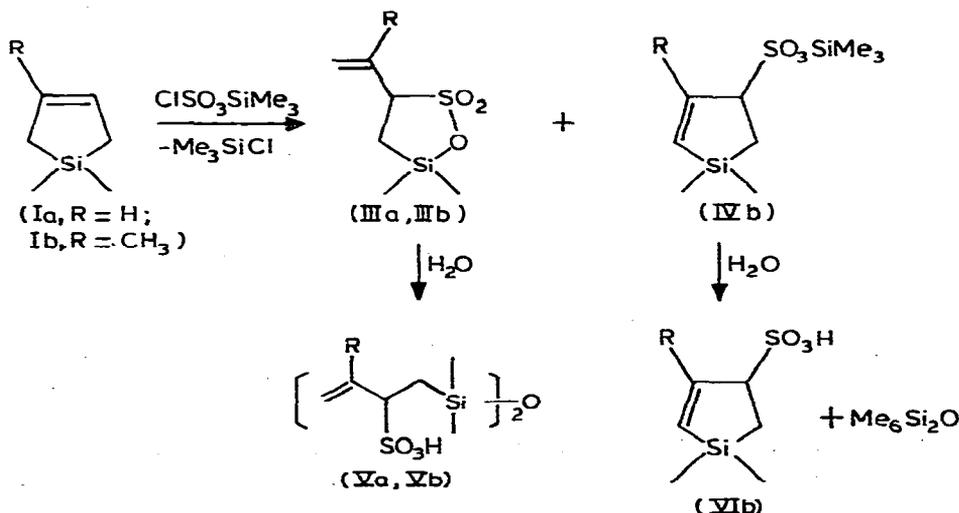
Moins réactifs que les précédents, ces composés ont des comportements différents. Ceci n'est pas sans rappeler ce que nous avons observé lors de l'étude de l'acétylation [2].

La sulfonation de IIa est quasi quantitative et conduit à un mélange de deux sultones isomères VIIa/VIIIa (25/75) (Schéma 2).

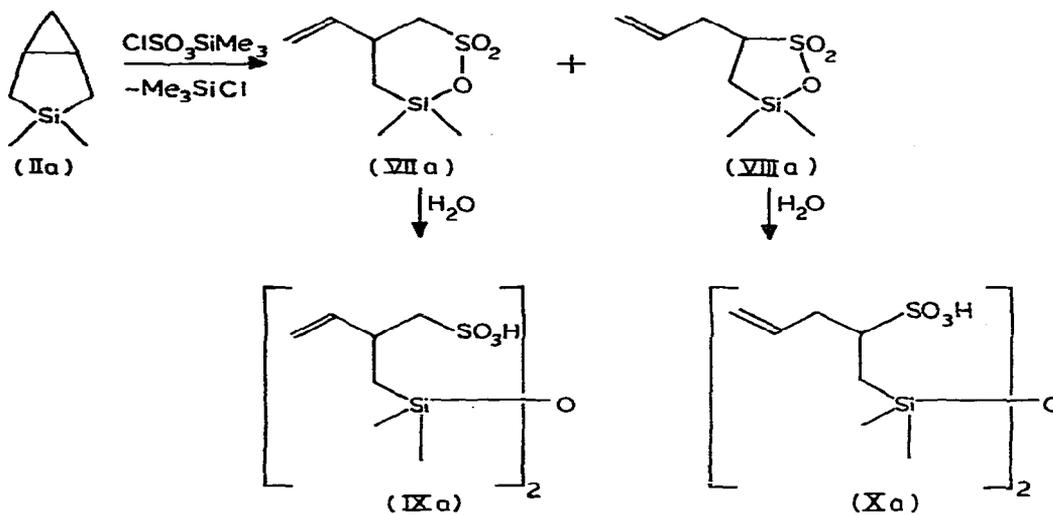
Très hygroscopiques, VIIa et VIIIa réagissent avec l'eau pour donner les acides sulfoniques siliciés IXa et Xa, ce qui confirme bien la structure cyclique des sultones obtenues.

La sulfonation de IIb conduit à un mélange essentiellement constitué de XIb et XIIb (rdt. global: 85%, XIb/XIIb 20/80) (Schéma 3).

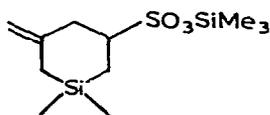
SCHEMA 1



SCHEMA 2

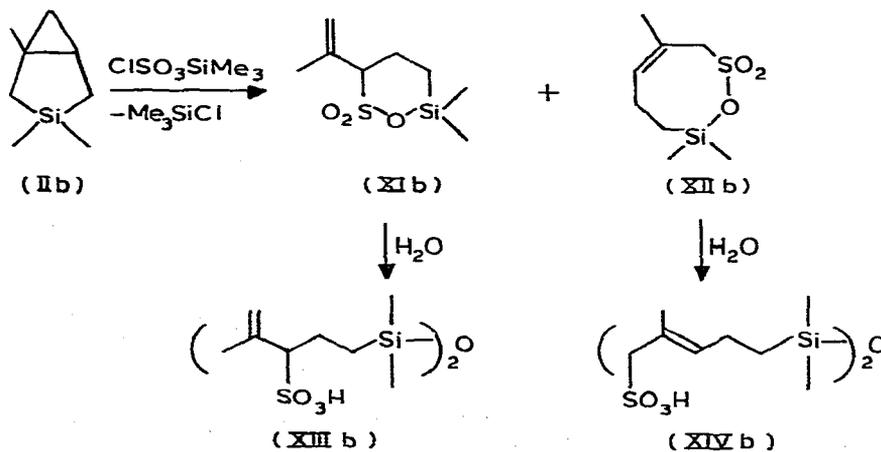


Un troisième produit qui n'a pu être isolé est présent en faible quantité et paraît correspondre à:

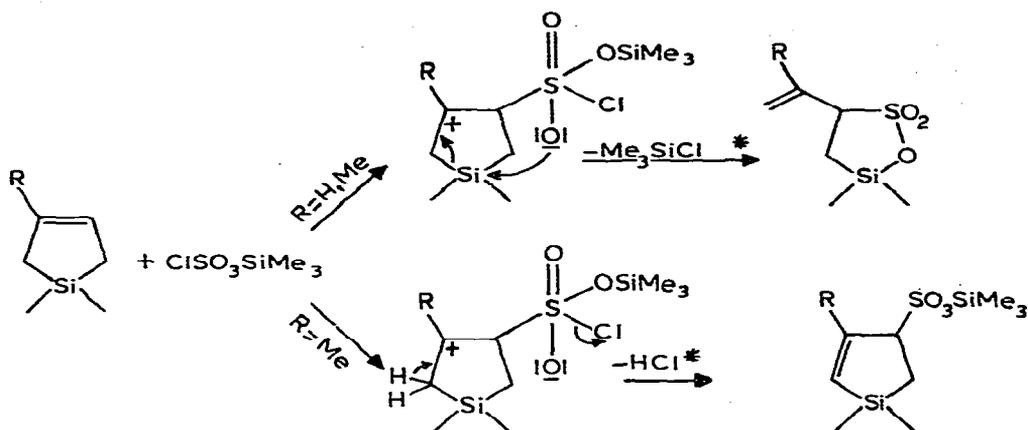


susceptible de s'isomériser.

SCHEMA 3



SCHEMA 4



2. Discussion

2.1. Sulfonation de Ia et Ib

La sulfonation peut s'interpréter par une attaque électrophile de la double liaison. L'intermédiaire ainsi formé peut se stabiliser: soit par scission de la liaison C-Si initialement en β de l'insaturation et création d'une liaison Si-O pour conduire à une sila-sultone; soit par scission d'une des liaisons C-H initialement en β de l'insaturation conduisant à un ester silicié silacyclopenténique.

Le Schéma 4 résume cette interprétation.

2.2. Sulfonation de IIa

Le noyau cyclopropanique subirait aussi une attaque électrophile. La scission Si-C (comparable à celle observée précédemment entraînant l'ouverture du cycle à 5 chaînons) et la création d'une liaison Si-O amèneraient la formation d'une sultone à 5 ou 6 chaînons suivant la position de l'attaque (voir Schéma 5).

Le comportement de IIa est tout-à-fait comparable à celui de Ia.

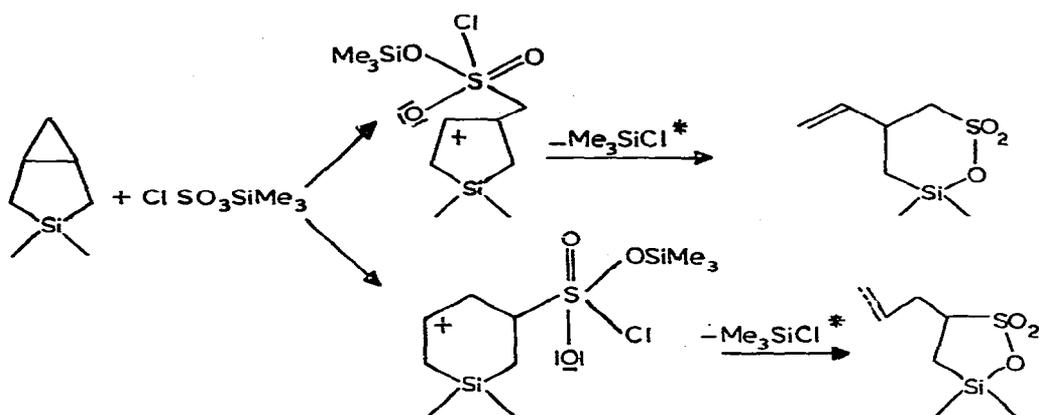
2.3. Sulfonation de IIb

Comme pour Ib il y aurait deux possibilités d'évolution après l'attaque électrophile du noyau cyclopropanique. En fait les acides protoniques sont plus réactifs vis-à-vis des cyclopropanes que des oléfines [3], ainsi que nous l'avons nous-mêmes mis en évidence [4]; aussi, HCl formé selon un processus comparable à celui observé pour Ib attaquerait le noyau cyclopropanique. Pour le vérifier nous avons confronté HCl à IIb et obtenu XV souillé de son isomère XV' (ainsi que du dérivé d'addition de HCl à XV (ou XV') en présence d'un excès de celui-ci), dont la sulfonation conduit à des composés dont les spectres RMN sont en accord avec XIIb et XIb respectivement.

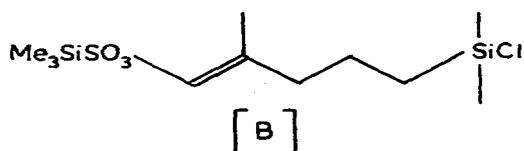
Ceci nous conduit à proposer le Schéma réactionnel 6. Cette interprétation appelle les commentaires suivants: (a) XIb peut se former directement à partir

* L'attaque de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ et le départ de Me_3SiCl (ou HCl) peuvent être simultanés. Le schéma réactionnel proposé est seulement un mode d'écriture permettant d'interpréter le phénomène observé.

SCHEMA 5



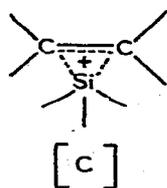
de I**ib** selon un mécanisme comparable à celui proposé pour rendre compte de l'obtention de VIIa à partir de I**ia**, et (b) la sulfonation de XV conduit surtout à XIb (XIb/XIIb ~ 70/30) ce qui n'est pas surprenant puisque HCl est ici plus abondant (lors de la sulfonation de I**ib**, HCl est consommé au fur et à mesure de sa formation par I**ib**) provoquant l'isomérisation de XV et XV' plus réactif en substitution électrophile. La formation de [A] plutôt que celle de [B] par le pro-



cessus sulfonation par ClSO₃SiMe₃ suivie d'élimination de HCl pourrait être due à une plus grande stabilité du sulfonate allylique par rapport au sulfonate vinylique: on sait qu'il en est ainsi pour les sulfones correspondantes [5].

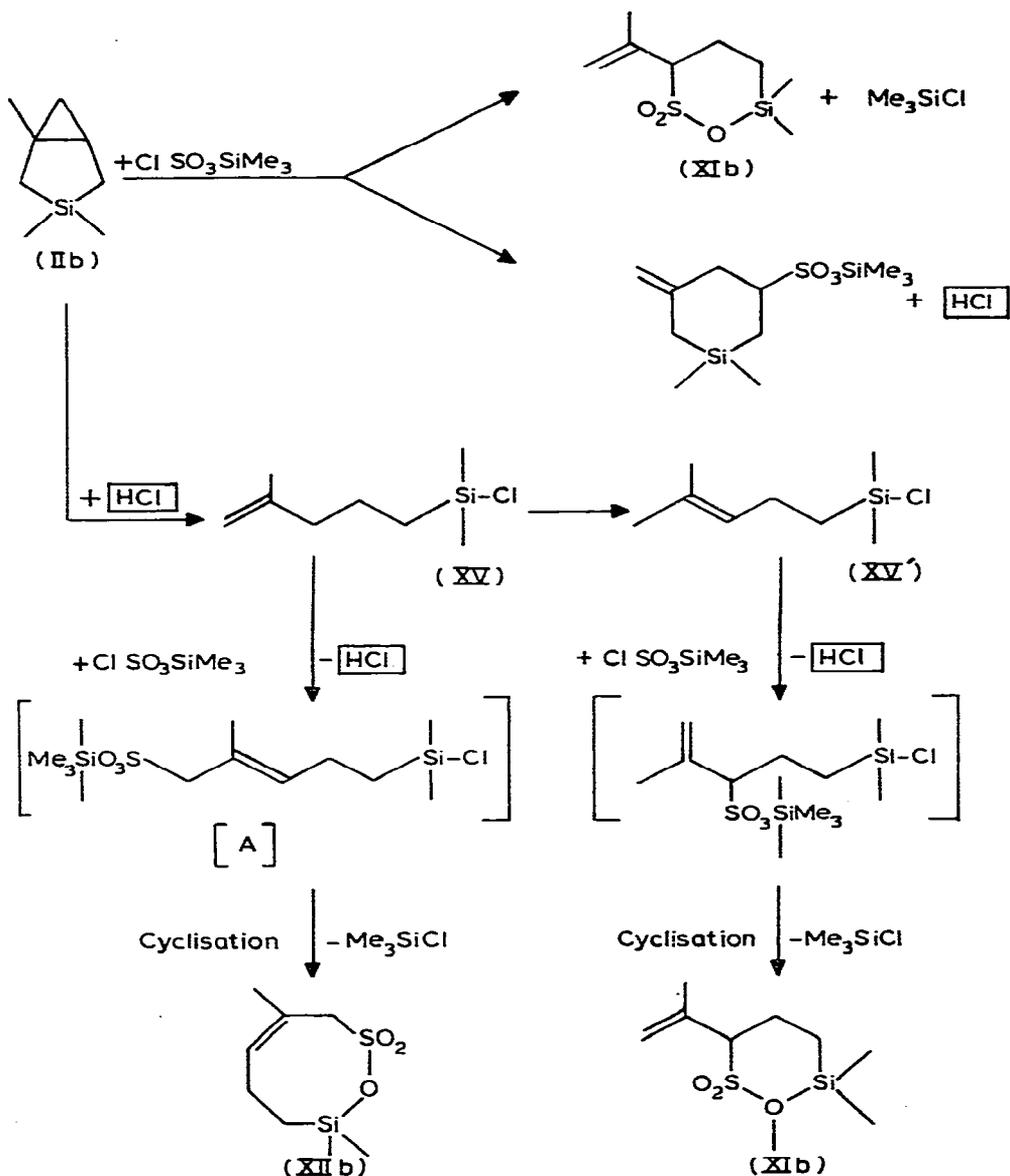
Cette interprétation est fondée sur la plus grande réactivité de ClSO₃SiMe₃ vis-à-vis des doubles liaisons que des cycles à trois chaînons*. HCl est constamment régénéré et sa présence à l'état de traces suffit à mettre en oeuvre le processus proposé.

L'ensemble de ces résultats montre qu'avec les substrats éthyléniques ou cyclopropaniques β-siliciés, il peut y avoir compétition entre la scission d'une liaison C-Si ou C-H (C = carbone allylique ou méthylcyclopropanique). Nous avons déjà signalé une telle compétition lors de l'acétylation de sila-1 cyclopentènes-3 [1] et du dérivé sila-bicyclique I**ib** [2] par Ac₂O/BF₃.



* Nous avons observé au laboratoire que les composés éthyléniques réagissaient plus vite que les dérivés cyclopropaniques avec ClSO₃SiMe₃.

SCHEMA 6



Fréquent en ène-synthèse [7], le départ d'hydrogène n'avait pas été signalé par d'autres auteurs lors de la substitution électrophile dans le cas d'allylsilanes. Ceci pourrait être dû au fait que la scission Si—C des allylsilanes est supposée être favorisée par la formation d'un carbocation ponté [C] [6].

Dans notre cas, le silicium étant engagé dans un cycle, on peut admettre qu'il soit plus difficile de faire intervenir une telle entité surtout si le pontage

$\text{>C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{---} \end{array} \text{C} \text{<}$ lui aussi fréquemment invoqué est facilité (cas de Ib et IIb qui

possèdent un groupe méthyle au pied du carbocation). Ceci explique les comportements respectifs de Ia et IIa d'une part et de Ib et IIb d'autre part.

Conclusion

L'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur les substrats précités nous a conduit à des sila-sultones fonctionnelles originales avec de bons rendements*. Ces dérivés sont des précurseurs d'acides sulfoniques éthyléniques siliciés.

Sur le plan théorique, ce travail nous a permis de mettre en évidence: la réactivité des hydrogènes initialement en α de la double liaison ou du cyclopropane, l'importance du degré de substitution de la double liaison ou du cyclopropane sur l'orientation de la réaction et les réactivités respectives d'HCl et du chlorosulfonate de triméthylsilyle vis-à-vis du noyau cyclopropanique et d'une double liaison (HCl réagit mieux que $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ avec le noyau cyclopropyle; la réactivité est inversée avec les doubles liaisons).

Partie expérimentale

Le chlorosulfonate de triméthylsilyle a été préparé selon la méthode de Schmidbaur [9]. Les réactions de sulfonation sont conduites à la rampe à vide sous atmosphère d'argon.

Dans un ballon à tubulure latérale contenant 10 cm^3 de tétrachlorure de carbone, préalablement séché sur P_2O_5 , et 0.01 mole de $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$, on additionne 0.01 mole de substrat. La température à laquelle est conduite l'addition ainsi que sa durée sont indiquées dans le Tableau 1. Lorsque tout le produit de départ a disparu (réaction suivie en RMN du proton), le solvant et les produits légers formés (Me_3SiCl ou HCl) sont éliminés sous vide. Le résidu est constitué des sultones pratiquement exemptes d'impuretés. Elles sont purifiées par dissolution sélective à l'aide de solvants appropriés.

Hydrolyse des esters sulfoniques

L'hydrolyse s'effectue spontanément à température ambiante par simple addition d'eau. Les acides sulfoniques ainsi obtenus présentent des spectres de RMN du proton (solvant: D_2O) pratiquement identiques avec $\delta(\text{SiMe}_2)$ vers 0.2 ppm.

Purification des sultones obtenues et résultats analytiques

Toutes les opérations sont menées sous atmosphère inerte.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer R24 fonctionnant à 60 MHz. Le chloroforme est la référence interne. Les spectres de RMN du ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker, les signaux des groupes méthyles liés au silicium étant pris comme référence interne. Dans tous les cas, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet.

Vinyl-1 diméthyl-3,3 sila-3 propane sultone-1,3 (IIIa). Purification: au pro-

* Les premières sultones ont été obtenues par Dubac et Mazerolles [8a] et Schmidbaur [8b] par insertion de SO_3 dans la liaison C—Si de silacyclobutanes. Cependant cette méthode ne permet pas d'accéder aux dérivés substitués par une chaîne éthylénique latérale.

TABLEAU I
REACTIONS DE SULFONATION DES COMPOSÉS I ET II

	Conditions expérimentales	Produits formés (%)	Rdt. (%)
Ia	Addition à -60°C puis retour à 20°C (durée 4 h)	IIIa	90
Ib	Addition à -60°C puis retour à 20°C (durée 4 h)	IIIb (65%), IVb (35%)	88
IIa	Addition à 0°C puis retour lent à 20°C (durée 24 h)	VIIa (25%), VIIIa (75%)	93
IIb	Addition à 0°C puis retour lent à 20°C (durée 24 h)	XIb (20%), XIIb (80%)	85

duit brut obtenu après élimination du solvant on additionne 10 ml d'éther anhydre. La sultone précipite sous la forme de cristaux blancs qui sont filtrés et essorés; I_A^* calc. 291.6; I_A trouvé 292. RMN ^1H (C_6D_6) (ppm): 1s (6H) à 0.3; 1d élargi (2H) à 1.2; m (4 raies élargies) (1H) à 3.7; 1d élargi (1H) à 5.2 (J 10 Hz); 1d élargi (1H) à 5.25 (J 17 Hz); 1 système à 8 raies (1H) de 5.7 à 6.3 (J_1 17 Hz, J_2 10 Hz et J_3 8 Hz). RMN ^{13}C (CDCl_3) (ppm): 2 CH_3Si à 0; $\text{CH}_2\text{-Si}$ à 17.5; CH-SO_2 à 63.3; $\text{CH}_2=$ à 122.7; $-\text{CH}=$ à 131.2. Spectre de masse (ionisation chimique (NH_3)): $M + \text{NH}_4^+ = 210$.

Sulfonation du méthyl-3 diméthyl-1,1 sila cyclopentène-3. Le mélange de IIIb et IVb obtenu après élimination des produits légers est repris avec 15 cm^3 de pentane; IIIb insoluble, décante au fond du ballon et est isolé. La phase pentanique est une solution enrichie en IVb. Pour isoler IVb avec un degré de pureté suffisant il est nécessaire, après évaporation du solvant, de répéter cette opération à deux reprises. IIIb et IVb sont des liquides visqueux.

(Propène-2)yl-1 diméthyl-3,3 sila-3 propane sultone-1,3 (IIIb). I_A calc. 271.8; I_A trouvé 273. RMN ^1H (CDCl_3) (ppm): 1s (3H) à 0.33; 1s (3H) à 0.43; 1m (2H) à 1.33; 1 signal large (3H) à 1.83; 1d dédoublé (1H) à 3.83; 1 signal large (2H) à 5.16. RMN ^{13}C (CDCl_3) (ppm): CH_3Si à 0; CH_3Si à 1.2; CH_2Si à 14.8; $\text{CH}_3\text{-C=}$ à 17.5; CH-SO_2 à 20.0; $\text{CH}_2=$ à 118.2; (>C=) à 125.8.

(Triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-2)-4 sulfonate de triméthylsilyle (IVb). I_A calc. 201.4; I_A trouvé 204. RMN ^1H (CDCl_3) (ppm): 1s (3H) à 0.1; 1s (3H) à 0.2; 1s (9H) à 0.33; 1m (2H) à 1.5; 1s élargi (3H) à 2; 1m à 4 raies (1H) à 3.8; 1 signal large (1H) à 5.1. RMN ^{13}C (CDCl_3) (ppm): CH_3Si à 0; CH_3Si à 0.7; $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3$ à 2.4; $\text{CH}_2\text{-Si}$ à 16.1; $\text{CH}_3\text{-C=}$ à 24.1; CH-SO_3 à 72.0; $-\text{CH}=$ à 136.8; C= à 155.4.

Acide (triméthyl-1,1,3 sila-1-cyclopentène-2)-4 sulfonique (VIb). RMN ^1H (D_2O) (ppm); 1s (6H) à 0.1; 1d élargi (2H) à 1.3; 1 signal large (3H) à 1.8; 1q (1H) à 3.5; 1 signal large (1H) à 5.

Sulfonation du diméthyl-3,3 sila-3 bicyclo[3,1,0]hexane. Elle conduit au mélange de VIIa et VIIIa (25/75) qui n'ont pu être séparés. I_A calc. 271.8; I_A trouvé 272.5.

Composé VIIIa: RMN ^{13}C (CDCl_3) (ppm): SiCH_3 à 0; $\text{CH}_2\text{-Si}$ à 17.3; $\text{CH}_2\text{-C=}$ à 36.3; CH-S à 59.8; $\text{CH}_2=$ à 120.1; $-\text{CH}=$ à 134.2.

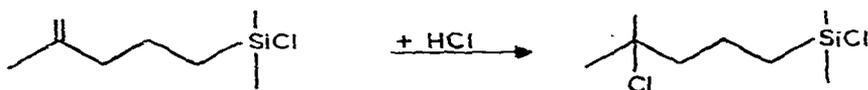
* I_A = indice d'acidité.

Composé VIIa: RMN ^{13}C (CDCl_3): SiCH_3 à 0.5; CH_2Si à 18.9; $\underline{\text{CH}}-\text{C}=\text{}$ à 36.2; CH_2-S à 55.8; $\text{CH}_2=\text{}$ à 115.6; $-\text{CH}=\text{}$ à 142.0.

Sulfonation du triméthyl-1,3,3 sila-3 bicyclo[3,1,0]hexane. On obtient un mélange de XIb et XIIb (20/80). I_A calc. 254.5; I_A trouvé 251. Dans le pentane, XIb est plus soluble que XIIb. Deux lavages successifs du mélange réactionnel permettent d'obtenir XIIb pur.

Composé XIIb. RMN ^1H (CDCl_3) (ppm): 1s (6H) à 0.43; 1m (2H) à 1; 1m (2H) à 2.2; 1 signal élargi (3H) à 1.83; 1 signal élargi (2H) à 3.4; 1t élargi (1H) à 5.52. RMN ^{13}C (CDCl_3) (ppm): CH_3Si à 0; $\underline{\text{CH}}_3-\text{C}=\text{}$ à 17.2, CH_2Si à 17.6; $\underline{\text{CH}}_2-\text{C}=\text{}$ à 19.0; CH_2-S à 62.9; $\text{C}=\text{}$ à 124.7; $-\text{CH}=\text{}$ à 138.3.

Scission par HCl du triméthyl-1,3,3 sila-3 bicyclo[3,1,0]hexane. On fait barboter HCl sec dans une solution de 5 g de Iib dans 40 cm^3 de CCl_4 refroidie à 0°C. La réaction est exothermique. Au bout de 40 minutes 80% de Iib mis en jeu est converti en XV. Si on prolonge l'introduction d'HCl, on observe son addition à la double liaison de XV selon:



accompagnée de son isomérisation en XV'

Composé XV. RMN (CCl_4) (ppm): 1s (6H) à 0.4; 1m (2H) à 0.8; 1 signal élargi (3H) à 1.7; 1m (2H) à 2; 1 signal élargi (2H) à 4.7.

Composé XV'. RMN (CCl_4) (ppm): 1s (6H) à 0.4; 1m (2H) à 0.8; 1s élargi (6H) à 1.7; 1m (2H) à 2; 1t élargi (1H) à 5.0.

Sulfonation de XV. La sulfonation de XV par $\text{ClSO}_3\text{SiMe}_3$ selon le mode opératoire précédemment décrit (2 h à 0°C) conduit au mélange de XIb et XIIb (Rdt. global 80%; prop. ~70/30).

Composé XIb. RMN ^1H (CDCl_3) (ppm): 1s (6H) à 0.4; 1m (2H) à 1; 1s élargi (3H) à 1.9; 1m (2H) à 2.2; 1m (1H) à 3.7; 1 signal large (2H) à 5.1. RMN ^{13}C (CDCl_3) (ppm): CH_3Si à 0; CH_2Si à 13.8; $\underline{\text{CH}}_3\text{C}=\text{}$ à 22.9. $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}$ à 27.0; $\underline{\text{CH}}-\text{SO}_2$ à 69.7; $\underline{\text{CH}}_2=\text{C}$ à 120.3; $\text{C}=\text{}$ à 139.7.

Bibliographie

- 1 M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 31.
- 2 M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 285.
- 3 P.S. Skell, J.C. Day et K.J. Shea, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1195.
- 4 M. Grignon-Dubois, J. Dunogués et R. Calas, *J. Chem. Res.*, (1979) 6.
- 5 P.D. Magnus, *Tetrahedron*, 33 (1977) 2019.
- 6 C. Eaborn, F. Feichtmayr, M. Horn et J.N. Murrell, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 39.
- 7 (a) A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 187; (b) A. Laporterie, J. Dubac, G. Manuel, G. Délérès, J. Kowalski, J. Dunogués et R. Calas, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2669.
- 8 (a) J. Dubac et P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1969) 3608; (b) H. Schmidbaur, L. Sechser et M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 376.
- 9 M. Schmidt et H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 469.