

PREMIERE SYNTHESE DE L'ACIDE CYCLOPROPANE SULFONIQUE

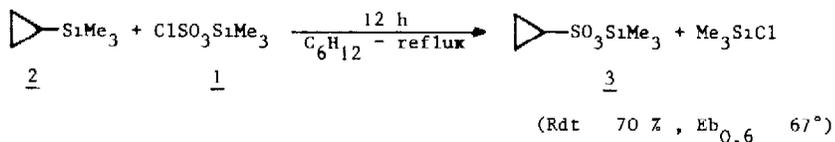
Par Mme Micheline GRIGNON-DUBOIS, MM. Jacques DUNOGUES et Raymond CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au C N R.S (n° 35) - UNIVERSITE DE BORDEAUX I - 33405 TALENCE (FRANCE)

(Received in France 25 February 1976; received in UK for publication 1 March 1976)

Si l'on possède aujourd'hui des méthodes de synthèse permettant l'accès à la plupart des acides sulfoniques α -insaturés nous n'avons trouvé, dans la littérature, aucun exemple d'acide sulfonique α -cyclopropanique. On pouvait donc supposer que la sulfonation classique au niveau d'un des atomes de carbone du noyau cyclopropanique entraînait l'ouverture du cycle, très fragile, et que la préparation de tels composés, en particulier du premier terme $\triangle\text{-SO}_3\text{H}$, nécessitait des conditions opératoires très douces de sulfonation. A cet effet nous avons utilisé la voie organosilicique qui avait permis au Laboratoire à Calas, Bourgeois, Duffaut et Méréault d'effectuer de nombreuses réactions de sulfonation (1) et notamment la synthèse des premiers acides sulfoniques α -acétyléniques ou alléniques. Nous avons donc utilisé le chlorosulfonate de triméthylsilyle, 1, (2) comme agent de sulfonation et, comme substrat, le cyclopropyltriméthylsilane 2 que nous avons préparé par cyclopropanation du vinyltriméthylsilane au moyen de la réaction de Simmons-Smith modifiée selon Rawson et Harrison (3), (rdt 60 % environ).

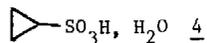
Afin de réaliser la sulfonation nous avons opéré au reflux du cyclohexane. La réaction s'effectue selon le schéma



3 est le premier exemple de sulfonate de triméthylsilyle α -cyclopropanique. Il a été caractérisé par voie chimique (indice d'acidité calculé 289, trouvé 296), et par voie physico-chimique (en IR, outre les bandes caractéristiques du groupe SiMe_3 vers 1250, 840 et 755 cm^{-1} nous observons notamment les bandes d'absorption relatives aux groupes SO_2 vers 1350 et 1170 cm^{-1} et S-O-Si vers 940 cm^{-1} , en RMN (δ_{ppm} , solvant CCl_4 , référence interne HCCl_3 à 7,27, nous observons 1 singulet (9 H) à 0,32 (SiMe_3), 1 massif (4 H) à 1,05, 1 multiplet (1 H) à 2,35. Une étude effectuée à 270 MHz a montré que l'on avait affaire à un système de spin de type AA'BB'C (4) en complet accord avec les protons du noyau cyclopropanique.

Alors qu'habituellement la sulfonation est effectuée sans solvant (1), l'utilisation du cyclohexane est ici motivée par le fait que la réaction n'ayant pas lieu à température ambiante, le chauffage sans solvant entraîne la formation quantitative de goudrons.

3 réagit avec l'eau de manière exothermique avec libération de $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ et formation de l'acide sulfonique correspondant



caractérisé par voie chimique (sel de S-benzylisothiuronium $F = 155^\circ$) et physico-chimique (en RMN on observe notamment les protons du noyau cyclopropanique sous forme de massifs centrés respectivement à 1,3 (4 H) et 2,7 ppm (1 H) et un singulet à 5,4 ppm (2 H) amenant à proposer 4, formule qui a été confirmée par microanalyse.

4 constitue à notre connaissance, le premier exemple d'acide sulfonique α -cyclopropanique C'est donc le premier terme d'une nouvelle classe de composés organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. Bourgeois, G. Méréault, N. Duffaut et R. Calas, J. Organometal. Chem. 59, 145 (1973)
voir aussi les références citées.
- (2) M. Schmidt et H. Schmidbaur, Angew Chem., 70, 469, (1958).
N. Duffaut, R. Calas et J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. Fr., 512 (1963)
- (3) R.J. Rawson et I.T. Harrison, J. Org. Chem. 35, 2057 (1970).
- (4) Nous remercions M. Clin (Centre de Recherches Paul Pascal 33600 PESSAC) pour l'enregistrement et l'interprétation du spectre RMN de 3 sur un appareil fonctionnant à 270 MHz.