

SULTONES ET SULTINES ORGANOMETALLIQUES VII*. REACTIONS D'INSERTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX DANS LA LIAISON SILICIUM-CARBONE: SULTINES ORGANOSILICIQUES

J. DUBAC, P. MAZEROLLES ET M. JOLY

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

W. KITCHING ET C. W. FONG

Department of Chemistry, University of Queensland, Brisbane (Australia)

W. H. ATWELL

Dow Corning Corporation, Midland, Michigan (U.S.A.)

(Reçu le 24 juin 1971)

SUMMARY

The behaviour of some substituted silacyclobutanes with respect to sulfur dioxide is studied. The alkylated, arylated and alkoxyated derivatives of silacyclobutane react with SO_2 to give the first "silasultines" (2-oxo-4-sila-1,2-oxathianes). The structure and the configurational analysis of the insertion products are proved by chemical and physicochemical ways. The mechanism of the SO_2 insertion is discussed.

RÉSUMÉ

Le comportement de quelques silacyclobutanes substitués vis à vis de l'anhydride sulfureux est étudié. Les dérivés alcoylés, arylés et alcoylés du silacyclobutane réagissent sur SO_2 pour donner les premières "silasultines" (oxo-2 sila-4 oxathianes-1,2). La structure et l'analyse configurationnelle des produits d'insertion sont confirmées par voie chimique et physicochimique. Le mécanisme d'insertion de SO_2 est discuté.

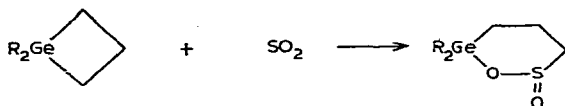
INTRODUCTION

Un certain nombre de travaux ont été consacrés dans nos laboratoires à l'étude du comportement des liaisons métal-carbone vis à vis du soufre^{4,22,50} et de ses oxydes^{2-11,15,45,51}.

L'étude de la réactivité de ces liaisons dans les métallocyclobutanes du groupe IVB⁴⁹, nous a conduit à obtenir les premières sultines** organométalliques par insertion de l'anhydride sulfureux dans la liaison Ge-C des dialcoyl-1,1 germacyclobutanes⁴:

* Partie VI, voir réf. 51.

** R. S. Henion¹ a suggéré d'appeler "sultines" les esters cycliques des acides sulfiniques, par analogie avec les esters cycliques des acides sulfoniques qui sont appelés "sultones".



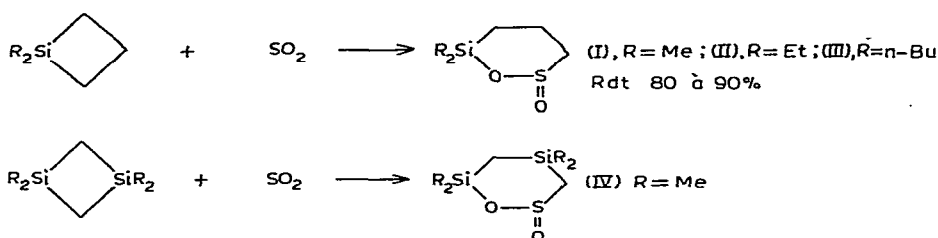
Les laboratoires associés dans ce travail ont envisagé simultanément d'étudier l'action de l'anhydride sulfureux sur les organosilanes, aucun résultat relatif à cette réaction n'étant à ce jour décrit dans la littérature.

Les silacyclobutanes, par analogie avec les germacyclobutanes, apparaissent comme d'intéressants substrats pour cette étude, essentiellement par suite de la facilité de préparation des silacyclobutanes méthylés et diversement substitués^{4,8}, ce qui permet l'approche d'une étude structurale des premières "silasultines" décrites dans ce travail.

A. Synthèse des sultines organosiliciques

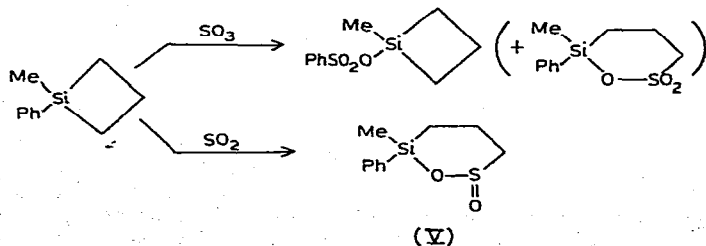
Nous avons envisagé l'étude du comportement des silacyclobutanes vis à vis de l'anhydride sulfureux comme nous l'avons précédemment étudié vis à vis de l'anhydride sulfurique⁵⁻⁸, c'est à dire sur une variété de silacyclobutanes diversement substitués.

Les silacyclobutanes alcoylés réagissent sur SO_2 par l'intermédiaire d'une liaison Si-C cyclobutanique, comme les dialcoyl-1,1 germacyclobutanes⁴:



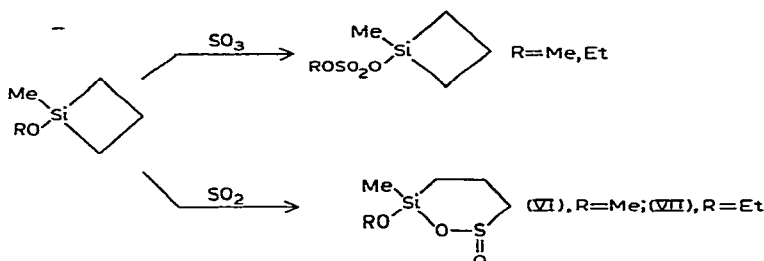
Ces réactions, qui ont lieu en présence d'un excès d'anhydride sulfureux, sont beaucoup plus difficiles à réaliser qu'en série germacyclobutanique. Les sultines organogermaniques⁴ étaient obtenues rapidement au reflux de SO_2 , alors que la préparation des sultines siliciées isologues nécessite des conditions expérimentales plus drastiques.

Tandis que la sulfonation du méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane^{7,8} aboutit à la formation prépondérante du benzènesulfonate de méthyl-1 silacyclobutyle (correspondant à l'insertion de SO_3 dans la liaison Si-Ph), la sulfonation de ce même composé conduit à l'insertion exclusive de SO_2 dans la liaison Si-C cyclobutanique:



Le rendement en sultine (V) (70 %) est plus faible que précédemment [(I)–(IV)] ; on récupère 30% de méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane non transformé.

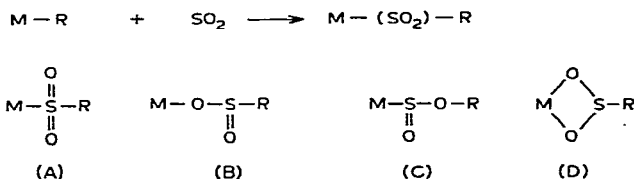
Nous avons montré que la sulfonation des alcoxy-1 silacyclobutanes se fait par insertion de SO_3 dans la liaison $\text{Si}-\text{O}$ ^{7,8} ; la sulfination de ces alcoxysilanes donne exclusivement les alcoxysilasultines (VI) et (VII) :



Cette liaison $\text{Si}-\text{C}$ voit aussi sa réactivité diminuer par la présence d'un substituant alcoxy : la réaction nécessite un chauffage en tube scellé à 50° pendant 10 jours. En outre, dans les mêmes conditions expérimentales, nous n'avons pas observé de réaction d'insertion de SO_2 avec le méthyl-1 chloro-1 silacyclobutane qui réagit avec SO_3 pour donner une silasultone chlorée^{7,8}.

B. Identification du mode d'insertion de l'anhydride sulfureux dans la liaison silicium-carbone

La réaction générale d'insertion de SO_2 dans la liaison métal-carbone* peut conduire à 4 modes d'insertion [(A)–(D)] si le produit est monomère, ce qui est le cas, tout au moins immédiatement après séparation, pour les silasultines :

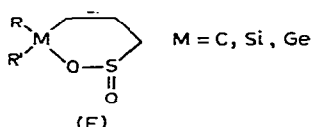


Le mode d'insertion semble dépendre essentiellement de la nature de M^3 . Dans le cas où $\text{M} = \text{Sn}$ ou Pb , il paraît établi que l'insertion soit du type (B)^{3,9-17}. Antérieurement, certains d'entre nous avaient suggéré⁴, après étude spectrométrique et hydrolyse, que l'insertion de SO_2 dans la liaison $\text{Ge}-\text{C}$ des germacyclobutanes se faisait aussi suivant le mode (B). Les arguments que nous apportons dans ce travail montrent qu'il en est de même pour la fixation de SO_2 dans la liaison $\text{Si}-\text{C}$ des silacyclobutanes.

Les spectres infrarouges des silasultines (voir partie expérimentale) présentent les bandes d'absorption caractéristiques des sultines carbonées et des sulfinates organométalliques. En série du carbone, les esters d'acides sulfiniques, linéaires¹⁸ ou cycliques¹⁹⁻²¹, sont caractérisés par une bande intense dans la région 1100–1150

* Pour une revue récente où ce problème est examiné par deux d'entre nous, voir réf. 3.

cm^{-1} , due au vibreur $\text{S}=\text{O}$. Les sultines siliciées décrites ici présentent une absorption intense dans la même région ($1120\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$). Par conséquent, l'analogie des spectres IR des composés du type (E) dans la région d'absorption du vibreur $\text{S}=\text{O}$ semble indiquer une analogie structurale :

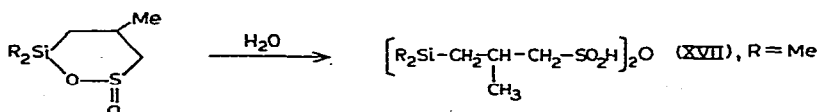
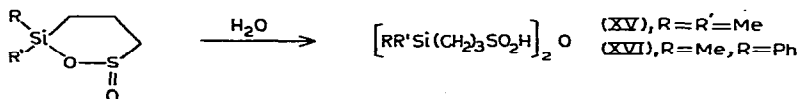
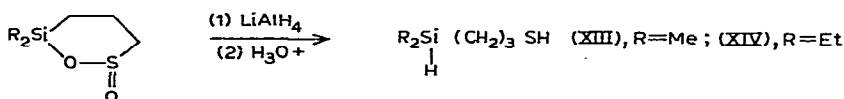


Une comparaison avec les spectres IR des sulfonates organostanniques et organoplombiques linéaires^{3,9-17} du type >M-O-S(O)-R ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}$) est plus délicate par suite de leurs associations intermoléculaires faisant intervenir le groupement $\text{S}=\text{O}$. Toutefois, comme dans ces composés, l'absence d'absorption intense vers 1300 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$] exclut l'insertion suivant le mode (A).

Il semble que la spectrométrie de RMN soit plus affirmative à la fois quant au site d'insertion de SO_2 , et à son mode d'insertion. Cette technique nous a déjà permis de déterminer les sites d'insertion de SO_3 sur les silacyclobutanes diversement substitués⁸. Certes, par rapport aux sultones organosiliciques, la présence d'un atome de soufre chiral rend la différenciation des groupes méthylènes du cycle plus difficile, mais elle introduit une non-équivalence des substituants sur l'atome de silicium qui, tout en excluant l'insertion du type sulfone (A) (où les substituants seraient équivalents), apporte des données sur la configuration de ces silasultines (voir plus loin).

La position des signaux à champ faible sur les spectres étudiés, vers $\delta\ 2.7\text{ ppm}$, indique un enchaînement Si-O-S(O)-CH_2 [insertion (B)] plutôt que Si-S(O)-O-CH_2 [insertion (C)] : les protons méthyléniques O-CH_2 résonneraient à champ plus faible (vers $\delta\ 4\text{ ppm}$) que les protons S-CH_2 . La position des signaux des protons O-S(O)-CH_2 dans les silasultones⁸, à $\delta\ 3\text{ ppm}$, confirme cette hypothèse puisque la disparition d'un atome d'oxygène lié au soufre dans l'enchaînement O-S(O)-CH_2 provoque un glissement ($\Delta\delta\ 0.3\text{ ppm}$) des protons CH_2 en α . Les protons S-CH_2 dans des sila-⁴ et -germatétrahydrothiophènes²² résonnent vers 2.6 ppm .

Pour confirmer la structure (E) des silasultines nous avons réalisé des réactions d'ouverture de cycle montrant que le soufre est lié au carbone et l'oxygène au silicium :



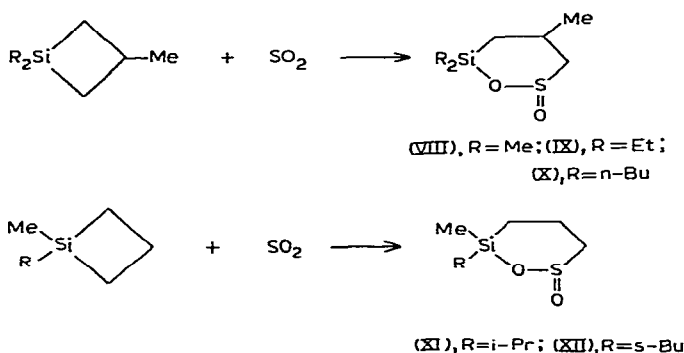
La structure des composés (XIII) à (XVII) est établie par spectrométrie (voir partie expérimentale).

Les spectres IR et de RMN de la disilasultine (IV), qui sont fournis dans la partie expérimentale, sont assez différents de ceux des silasultines à un seul atome de silicium. Le spectre IR ne présente pas d'absorption vers 1120 cm^{-1} mais une bande très intense et large entre 1030 et 1070 cm^{-1} ; on note la disparition de la bande à 935 cm^{-1} caractéristique du disilacyclobutane de départ⁵². En résonance protonique, la même figure à trois pics d'intensités relatives 6/8/2 est observée à 60 MHz dans les solvants CDCl_3 , CCl_4 ou C_6H_6 , à 100 MHz dans CCl_4 , et dans les mélanges $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$. Ce spectre ne subit pas de modification de -50° à $+35^\circ$ (CDCl_3). Toutefois, l'analyse chromatographique en phase vapeur, l'analyse centésimale et le spectre de masse (voir partie expérimentale) sont en accord avec l'insertion d'une molécule de SO_2 dans une liaison Si-C cyclobutanique du disila-1,3 cyclobutane.

C. Analyse structurale des sultines organosiliciques

(1). *Associations moléculaires et spectrométrie de masse.* Les mesures de masse moléculaire par cryométrie dans le benzène montrent que les silasultines (I)–(III), (VI) et (VII) purifiées par distillation sont monomères immédiatement après leur séparation. Mais, contrairement à leurs isologues germaniées⁴, elles donnent, plus ou moins rapidement (voir partie expérimentale), des associations moléculaires comme les sulfonates organostanniques et organoplombiques^{3,9–17}. Les silasultines (IV) et (V) semblent déjà associées lors de la séparation de l'excès d'anhydride sulfureux.

Nous avons préparé des silasultines dont le processus d'association est très ralenti, soit par l'introduction d'un groupement méthyle en β de l'atome de silicium [(VIII), (IX), (X)], soit par l'encombrement de cet hétéroatome [(XI), (XII)]:



Les spectres de masse sous 70 eV des composés (IV), (VIII)–(XI) ont été étudiés dans le but de comparer leur comportement en solution et de déterminer les principaux modes de fragmentation. Nous avons remarqué que les composés (VIII)–(X) restaient essentiellement monomères en solution dans le benzène pendant plusieurs mois, alors que les composés (IV) et (XI) formaient des associations en solution pendant la même période. Les composés (VIII)–(X) ne produisent que des ions correspondant à des ions moléculaires monomères et des ions de fragmentation, même après plusieurs mois, tandis que les composés (IV) et (XI) sont responsables de nombreux ions résultant d'espèces associées. Même si la température moyennement élevée de la source

TABLEAU 1

Composé	Abondance relative	Masse observée (<i>m/e</i>)	Masse calculée (<i>m/e</i>)
(VIII)	9.7	178.0480	178.0484
(IX)	10.2	206.0792	206.0797
(X)	4.5	262.1414	262.1423

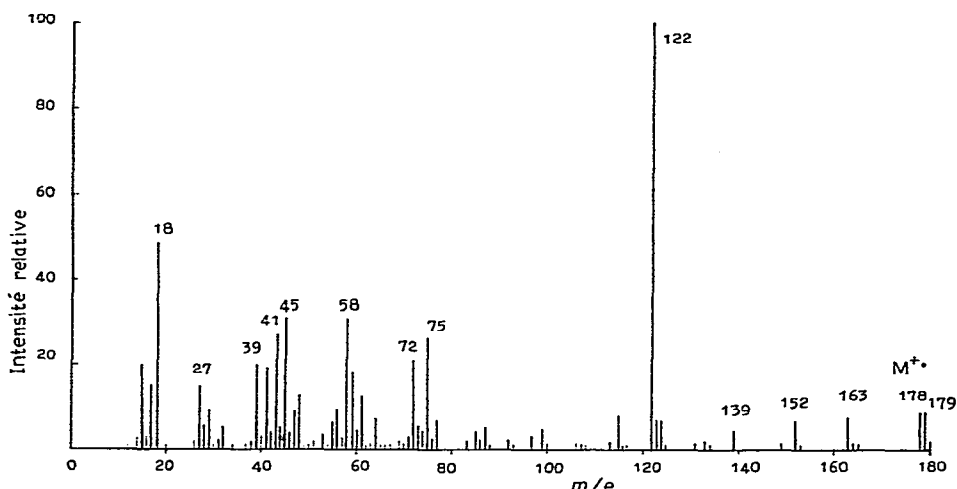
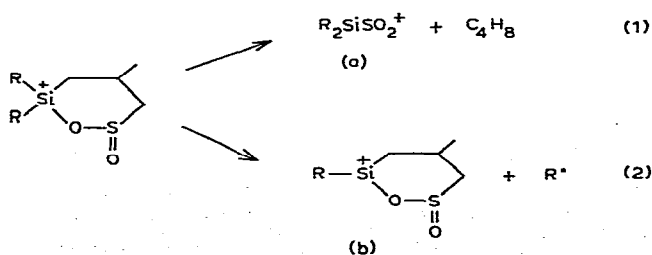


Fig. 1. Spectre de masse du triméthyl-4,6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (VIII).

(150–160°) conduisait à des scissions thermiques des espèces associées des composés (VIII)–(X), on peut conclure, à cause de la présence d'un ion $(M+1)^+$ (8.4 % d'abondance relative) dans le spectre du composé (VIII), et d'ions $(M+1)^+$ et $(M+2)^+$ (0.8 et 0.6 % d'abondance relative respective) dans le spectre du composé (IX), par comparaison avec les spectres de masse des composés (IV) et (XI) que les forces responsables des associations intermoléculaires de ces silasultines doivent être beaucoup plus faibles dans les composés (VIII)–(X). Ainsi, le comportement en phase vapeur de ces composés est strictement identique au comportement de la solution.

Les mesures exactes de masse portant sur les ions moléculaires monomères de (VIII)–(X) sont données dans le Tableau 1.

Les spectres de masse des composés (VIII)–(X) correspondent aux Figures 1–3. Ces spectres peuvent être interprétés à partir de processus de fragmentation des ions moléculaires monomères :



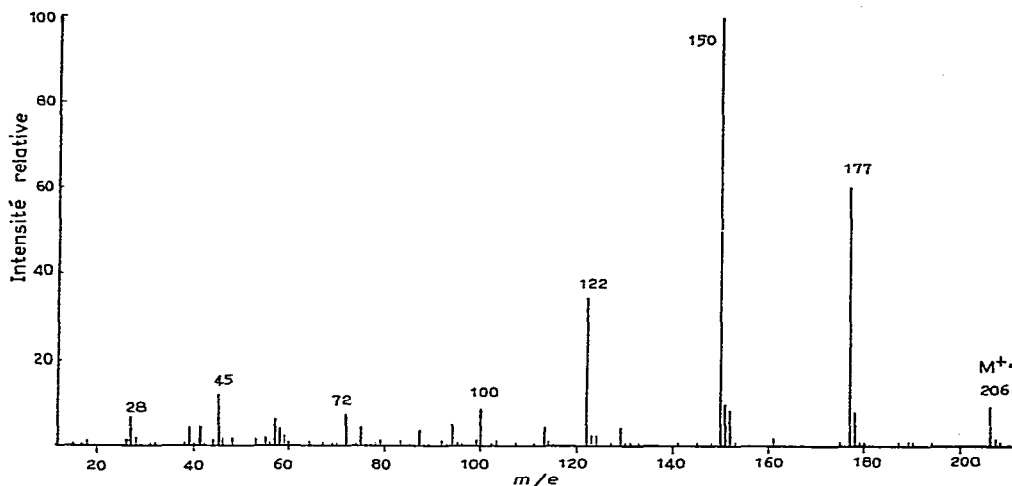


Fig. 2. Spectre de masse du diéthyl-6,6 méthyl-4 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (IX).

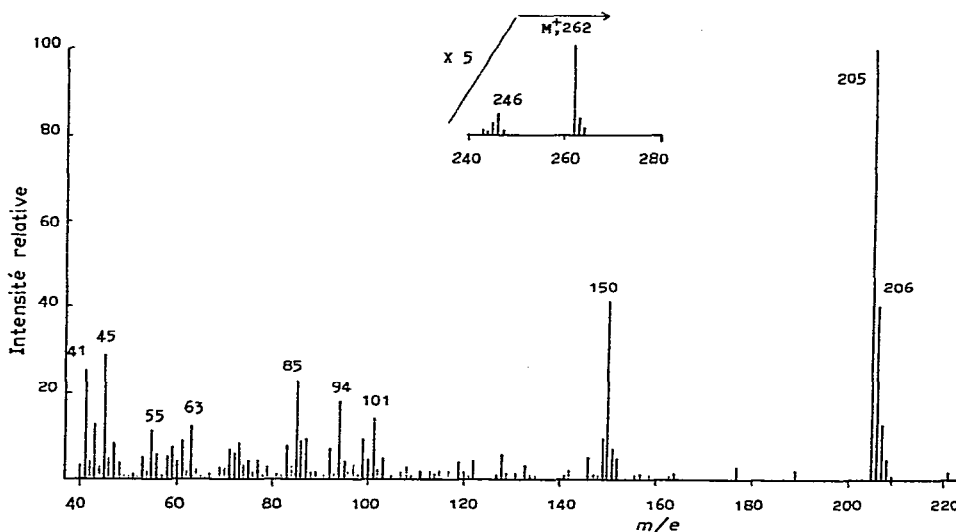


Fig. 3. Spectre de masse du dibutyl-6,6 méthyl-4 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (X).

Le processus (1) qui implique probablement le départ d'isobutène ou de méthylcyclopropane est confirmé par l'observation d'un ion métastable à m/e 109.1 sur le spectre de (IX). Sur les spectres de (VIII)–(X), les espèces (a) ont une intensité relative de 100, 100 et 26.9 % respectivement. Le processus (2), qui entraîne la perte d'un radical $R^{\bullet}$ lié au silicium est confirmé par des ions métastables à m/e 152.1 et 160.3 sur les spectres de (IX) et (X). Les intensités relatives des espèces (b) du processus (2) sont de 8.1, 65.0 et 100 % sur les spectres de (VIII)–(X) respectivement. L'élimination de SO_2 et SO à partir des espèces (b) apparaît pour les ions $R=Me$ et Et , mais ce n'est apparemment pas un mode de fragmentation important pour $R=n-Bu$.

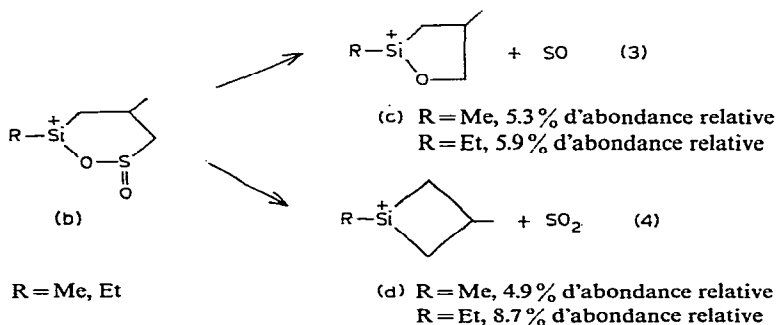
TABLEAU 2

IONS METASTABLES

Composé	M*(obs.) (m/e)	M*(calc.) (m/e)	Processus envisagé
(IX)	37.1	37.10	$C_3H_5^+ \rightarrow C_3H_3^+$
(IX)	39.1	39.02	$C_3H_5^+ \rightarrow C_3H_4^+$
		39.13	ou $SiSO_2^+ \rightarrow SiS^+$
(IX)	51.8	51.84	 $\rightarrow$ 
(IX)	54.5	54.61	$Et_2SiOH^+ \rightarrow EtHSiOH^+$
(IX)	63.9	63.94	 $\rightarrow$ 
(IX)	72.3	72.14	 $\rightarrow$ 
(IX)	79.2	79.31	 $\rightarrow$ 
(IX)	94.2	94.02	 $\rightarrow$ 
(IX)	95.6	95.51	 $\rightarrow$ 
(IX)	99.2	99.23	$Et_2SiSO_2^+ \rightarrow EtHSiSO_2^+$
(IX)	100.2	100.18	 $\rightarrow$ $EtSiC_4H_6^+$
(IX)	101.3	101.16	$Et_2SiSO_2H_2^+ \rightarrow EtHSiSO_2H_2^+$
(IX)	109.1	109.22	$M^+ \rightarrow Et_2SiSO_2^+$
(IX)	121.7	121.68	$Et_2SiSO_2H_2^+ \rightarrow Et_2SiSOH_2^+ (?)$
(IX)	149.7		(?)
(IX)	152.3	152.08	$M^+ \rightarrow$ 
(IX)	176.7		(?)
(X)	69.5	69.36	$BuSiSO_2H^+ \rightarrow BuSiOH^+$
(X)	96.6	96.49	$M^+ \rightarrow 159 (?)$
(X)	109.7	109.76	 $\rightarrow$ $BuSiSO_2H^+$
(X)	159.7	159.79	$(M+1)^+ \rightarrow$ 
(X)	160.3	160.40	$M^+ \rightarrow$ 

TABLEAU 2 (suite)

Composé	M* (obs.) (m/e)	M* (calc.) (m/e)	Processus envisagé
(X)	204.9	205.00	$\text{Bu}_2\text{SiSO}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{Bu}_2\text{SiSO}_2^+$
(IV)	72.8	$\begin{cases} 72.75 \\ 72.81 \end{cases}$	$293^+ \rightarrow 146^+$ $188^+ \rightarrow 117^+$
(IV)	78.3	$\begin{cases} 78.23 \\ 78.36 \end{cases}$	$133^+ \rightarrow 102^+$ $219^+ \rightarrow 131^+$
(IV)	141.6	141.61	$291^+ \rightarrow 203^+$
(XI)	61.9	61.82	$165^+ \rightarrow 101^+$



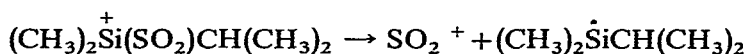
Les processus (3) et (4) sont confirmés par des ions métastables à m/e 94.2 et 72.3 sur le spectre de (IX) (R = Et). Pour les espèces (b) dans lesquelles R = n-Bu, le principal mode de fragmentation résulte de la perte d'un fragment de masse 55, c'est à dire C_4H_7 ou $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$, pour former un ion à m/e 150 (44 % d'abondance relative), étayé par un ion métastable à m/e 109.7.

Le spectre de masse de (XI) apparaît comme mieux interprétable à partir de la fragmentation d'une espèce associée (probablement dimère). L'ion à m/e 192 qui pourrait correspondre à l'ion moléculaire monomère est très faible (0.5 % d'abondance relative), et comme les composés (VIII)–(X) sont responsables d'ions moléculaires monomères abondants, nous pouvons conclure que l'ion parent dans ce cas est une espèce associée. On observe des ions pour des valeurs de masses aussi élevées que m/e 304. Le pic de base à m/e 165 peut être attribué aux espèces :



Le mode prépondérant de décomposition de cet ion semble correspondre à l'élimination de SO_2 pour donner $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, m/e 101 (abondance relative 84.8 %), confirmé par un pic métastable à m/e 61.9. Le spectre de masse du composé (XI) diffère considérablement des spectres des quatre autres composés, par la présence d'ions de forte intensité à m/e 64 (62.6 % d'abondance relative) et m/e 48 (34.7 %) attribuables à SO_2^+ et SO^+ . Toutes ces silasultines pouvant être considérées comme stables aux températures de la source, ces ions ne proviennent probablement pas d'une dégradation thermique. Un processus possible conduisant à la formation de SO_2^+ , et

par conséquent de SO^+ , serait :



Egalement, l'ion SO_2^+ peut provenir directement de la décomposition d'espèces associées.

De même que pour le composé (XI), le spectre de masse du composé (IV) semble aussi provenir de la fragmentation d'une espèce parent associée. L'ion à m/e 208, qui pourrait correspondre à un ion moléculaire monomère, est très faible. Le pic de base à m/e 73 correspond probablement à l'ion $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, qui peut résulter seulement

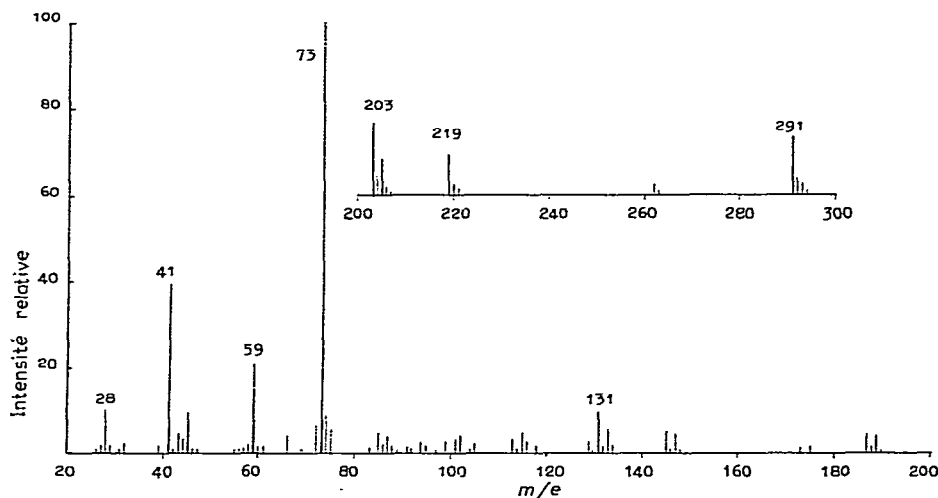


Fig. 4. Spectre de masse du tétraméthyl-4,4,6,6 oxo-2 disila-4,6 oxathiane-1,2 (IV).

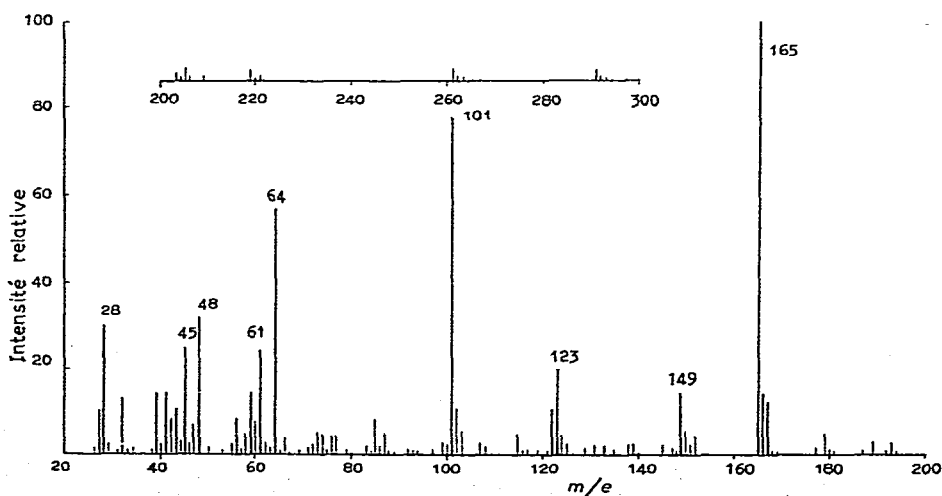
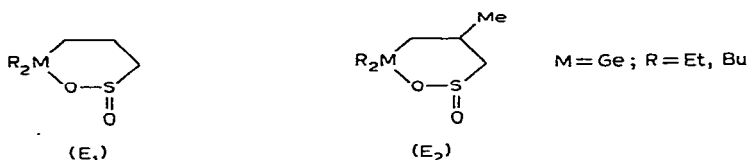


Fig. 5. Spectre de masse du méthyl-6 isopropyl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (XI).

d'un processus de réarrangement. On observe des pics jusqu'à m/e 336, et un ion moyennement intense à m/e 291 (14.1 % d'abondance relative). Apparemment, le spectre de masse du composé (IV) résulte de processus de réarrangements importants et complexes. Les ions métastables à m/e 78.3 et 141.6 résultant des processus $213^+ \rightarrow 131^+$ et $291^+ \rightarrow 203^+$, correspondent à l'élimination d'un fragment de masse 88, sans doute $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Les spectres de masse des composés (IV) et (XI) sont représentés par les Figures 4 et 5.

On observe sur les spectres de masse des composés (IV)–(VIII) un certain nombre d'ions doublement chargés, résultant d'une localisation de la charge sur le silicium et sur le soufre ou l'oxygène dans le même ion. Tous les spectres contiennent un ion à m/e 45 attribuable à $^+\text{SiOH}$, d'intensité variable (10 à 30 % d'abondance relative), dans la région des faibles masses, à côté de diverses espèces alkyl-siliciées. En général, sauf pour le composé (XI), l'espèce SO_2^+ a une faible intensité, ce qui est en accord avec les spectres de masse des composés d'insertion du germanium, de l'étain et du plomb, possédant tous des liaisons métal-oxygène.

Nous avons constaté que les germasultines⁴ du type (E₁) et (E₂) sont des composés monomères deux ans après leur séparation par distillation :



Ainsi, les silasultines du type (E₁) (R = Me, Et, n-Bu) subissant des associations intermoléculaires, il s'en suit que l'encombrement du cycle d'une part et la nature du métal M d'autre part influent sur le processus d'association.

L'analyse centésimale des silasultines associées, identique à celle des monomères, et les spectres IR qui varient très peu (les bandes du vibreur S=O sont présentes dans les silasultines associées), suggèrent qu'une association par coordination $\text{S}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ (3d) est responsable de ce processus. La conséquence en est probablement une rigidification progressive des molécules de silasultines qui se traduit par une complexité croissante des signaux sur les spectres de RMN.

Nous avons par ailleurs montré que le processus d'association des sulfinates organostanniques et organoplombiques linéaires fait intervenir un état pentacoordiné de l'atome Sn ou Pb^{3,9-17} par l'intermédiaire des orbitales *d* vacantes.

(2). *Analyse configurationnelle des silasultines.* La présence d'un atome de soufre chiral dans tous les composés d'insertion préparés, et d'un autre centre d'asymétrie (Si ou C) dans les sultines (V) à (XII), nécessite une tentative d'approche de l'analyse configurationnelle de ces nouveaux composés organométalliques.

On peut avancer que les configurations tétraédrique et pyramidale des atomes de silicium et de soufre respectivement, impliquent dans ces silasultines un plissage du cycle. Le manque d'informations sur la conformation des sultines carbonées du type (E) (M = C), qui ont seulement fait l'objet de quelques études configurationnelles^{1,19-21}, nous oblige à rechercher des analogies soit avec les sulfites cycliques, soit avec les sulfoxydes cycliques, dont l'étude conformationnelle est assez étendue.

Nous avons choisi d'aborder les problèmes stéréochimiques posés par les

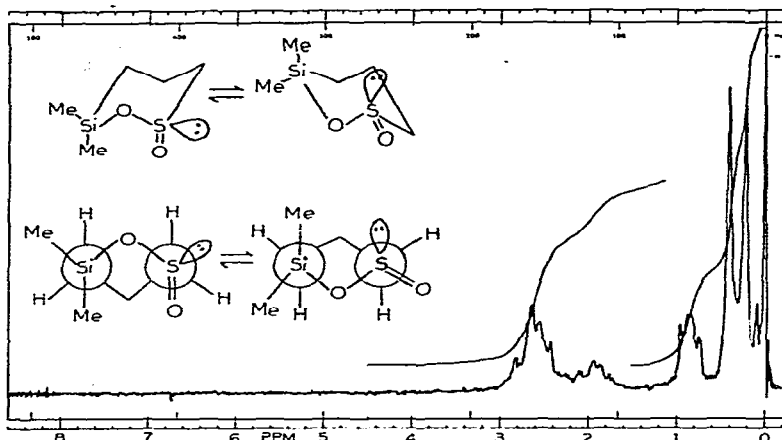
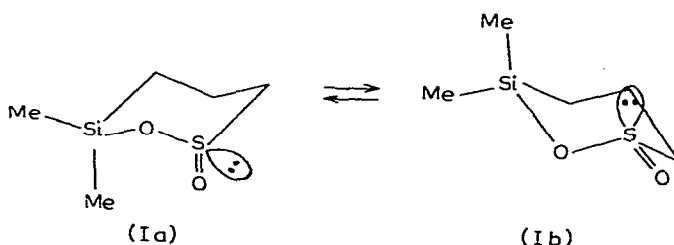


Fig. 6. Spectre de résonance protonique (60 MHz; solvant CCl_4 ; référence interne TMS) du diméthyl-6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (I).

silasultines à l'aide de la spectrométrie de RMN et, en particulier, par la détermination des déplacements chimiques induits par les solvants aromatiques.

Le spectre de résonance protonique (Fig. 6) de la silasultine diméthylée (I) montre les signaux des protons méthyléniques du cycle [$\delta(\text{CH}_2\text{Si})$ 0.90; $\delta(\text{CH}_2\text{-C-S})$ 1.90; $\delta(\text{CH}_2\text{-S})$ 2.60 ppm] moins bien séparés que sur le spectre de la diméthyl-4,4 sila-4 butanesultone-1,4 par suite de la présence du soufre chiral. Ce centre asymétrique introduit, à champ fort, la non-équivalence des groupes méthyles liés au silicium qui résonnent sous forme de deux singulets (δ 0.20 et 0.40 ppm) puisque, en envisageant l'équilibre conformationnel de deux formes chaises, l'un des groupes est *cis*, l'autre *trans* par rapport à la liaison S=O :



Il a été précédemment établi que la liaison S=O dans des cycles à six chaînons voit sa position axiale privilégiée³⁰⁻⁴⁰, ce qui donnerait une stabilité plus grande au conformère (Ia). L'anisotropie de la liaison S=O ⁴⁰ laisse attendre un déblindage du groupe *Me-cis*. L'attribution des signaux méthyles pour la sultine (I) serait alors: $\delta(\text{Me-cis})$ 0.40 et $\delta(\text{Me-trans})$ 0.20 ppm. Cette hypothèse est confirmée par une étude des déplacements chimiques de ces signaux induits par le benzène par rapport au tétrachlorure de carbone comme solvant (Tableau 3). Il a été montré qu'un solvant aromatique s'associe à l'extrémité positive d'un dipôle en solution, et en particulier aux molécules présentant un groupe fonctionnel polaire comme le groupe sulf-oxide²³⁻²⁹. La géométrie de cette association a permis d'expliquer les déplacements

TABLEAU 3

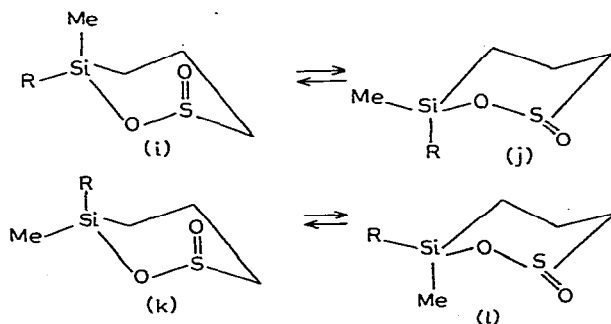
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES INDUITS PAR LE BENZÈNE ($\Delta\delta = \delta(\text{CCl}_4) - \delta(\text{C}_6\text{H}_6)$) POUR LES GROUPEMENTS SiCH_3 , ET ANALYSE CONFIGURATIONNELLE DES SILASULTINES

Silasultines	$\delta(\text{SiCH}_3\text{-cis})^a$		$\Delta\delta$	$\delta(\text{SiCH}_3\text{-trans})^a$		$\Delta\delta$	Rapport des isomères <i>cis/trans</i> ^b
	CCl_4	C_6H_6		CCl_4	C_6H_6		
(I)	0.40	0.35	0.05	0.20	0	0.20	
(V)	0.60	0.56	0.04	0.30	0.33	-0.03	1
(VI)	0.33	0.28	0.05	0.17	0	0.17	1
(VII)	0.33	0.31	0.02	0.16	0	0.16	1
(VIII)	0.40	0.38	0.02	0.20	0.05	0.15	^c
(XI)	0.33	0.30	0.03	0.15	0	0.15	0.66
(XII)	0.35	0.35	0	0.13	0	0.13	0.63

^a Déplacements chimiques en unité ppm, par rapport au TMS. Le groupement SiCH_3 est *cis* par rapport à la liaison S=O dans l'isomère *trans* et inversement. ^b La référence est attribuée au groupement S=O, et la priorité au groupe R par rapport au groupe méthyle. Les isomères (i) et (j) sont *trans*, les isomères (k) et (l) sont *cis*. ^c Un seul doublet C-CH₃ ($\Delta\delta$ 0.30 ppm), probablement un seul isomère est présent, le *trans*.

chimiques des groupes méthyles diversement orientés par rapport au groupe sulfoxyde. Les valeurs $\Delta\delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$ que nous avons consignées dans le Tableau 3 sont tout à fait comparables au blindage observé sur des groupes méthyles par le benzène²³⁻²⁹. Les groupes SiCH_3 axiaux (*cis* par rapport à la liaison S=O) ne subissent qu'un faible déplacement $\Delta\delta$, alors que les groupes SiCH_3 équatoriaux (*trans*) sont beaucoup plus déplacés vers les champs forts ($\Delta\delta$ 0.13 à 0.20 ppm), ainsi que le groupe C-CH₃ dans le composé (VIII) ($\Delta\delta$ 0.30 ppm). La présence d'un seul doublet sur le spectre de ce composé pour ce groupe C-CH₃ indiquerait un conformère très nettement préférentiel avec le groupe C-CH₃ en position équatoriale (à cause du $\Delta\delta$ observé), et le groupe sulfoxyde en position axiale. Le spectre du composé (VIII) n'évolue pas de -80° à $+35^\circ$. Aucune influence n'est observée sur la position des signaux SiCH_3 du composé (V) portant un noyau aromatique, par le changement de solvant.

En ce qui concerne les silasultines (V)-(VII), (XI) et (XII), le dosage des isomères *cis* et *trans* est possible d'après le tracé intégral des signaux SiCH_3 . Envisageons les équilibres conformationnels suivants pour ces composés :



Si le groupe R n'est pas très encombrant, le rapport des isomères *cis/trans* (k) + (l)/(i) + (j) doit être voisin de 1. C'est le cas des silasultines (V)-(VII) (Tableau 3)

pour lesquelles le rapport des intensités des signaux SiCH_3 est égal à 1. Si le groupe R est encombrant (i-Pr ou s-Bu) le rapport devient favorable à l'isomère *trans* [sultines (XI) et (XII)], et en particulier au conformère (i) pour lequel le groupe R est en position équatoriale et le groupe S=O en position axiale. Le rapport des intensités des signaux SiCH_3 pour les silasultines (XI) et (XII) est en effet inférieur à 1, 0.66 et 0.63 respectivement. Le singulet SiCH_3 le moins intense, qui subit l'influence du changement de solvant ($\Delta\delta$ 0.15 et 0.13 ppm), est situé dans les deux cas à champ fort par rapport à l'autre singulet, plus intense, qui ne subit pas l'influence du solvant ($\Delta\delta \approx 0$). D'après ce qui précède, le signal SiCH_3 le plus intense correspond à l'isomère ayant le groupe SiCH_3 en position *cis* par rapport à la liaison S=O, c'est à dire à l'isomère *trans*, la référence étant attribuée au groupe sulfoxyde, et la priorité au groupe R par rapport au groupe méthyle.

D. Mécanisme réactionnel. Récemment, deux d'entre nous³ ont rassemblé les données de la littérature sur les réactions d'insertion de SO_2 et de SO_3 dans les liaisons métal-carbone. Nous n'avons pas apporté dans ce travail d'argument décisif en faveur du processus $\text{S}_{\text{E}i}$ que nous avons envisagé pour l'insertion de SO_2 dans les liaisons Ge-C⁴ et Sn-C³. Toutefois, un certain nombre de remarques importantes doivent être faites.

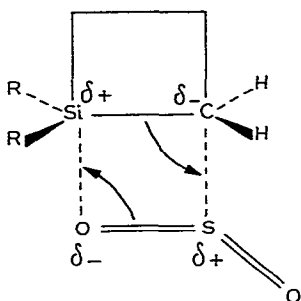
Le comportement du méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane vis à vis de SO_2 est tout à fait différent de son comportement vis à vis de SO_3 (voir partie A). Nous avons précédemment montré⁸ que l'ordre décroissant de réactivité vis à vis de SO_3 , en ce qui concerne les liaisons Si-C, était : Si-C(cyclobutanique) > Si-C(aryle) et que la présence d'un substituant phényle sur l'atome de silicium diminuait la réactivité de la liaison Si-C(cyclobutanique), ce qui inverse l'ordre de réactivité des liaisons Si-C(cyclobutanique) et aryle dans le méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane. Or, vis à vis de SO_2 , cet ordre est respecté : seule la liaison Si-C(cyclobutanique) réagit. Notons toutefois que sa réactivité, comme dans le cas de SO_3 , est diminuée par rapport aux dialcoyl-1,1 silacyclobutanes. Il faut alors admettre que la liaison Si-C(aryle) est stable vis à vis de SO_2 . Cette hypothèse est confirmée par la non réactivité du triméthylphénylsilane vis à vis de SO_2 , dans les conditions expérimentales décrites (grand excès de SO_2 : température 55°; durée 21 jours) alors que ce composé réagit aisément sur SO_3 ^{41,42}.

La différence de comportement du méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane vis à vis de SO_2 et de SO_3 semblerait due, par conséquent, non à une différence de réactivité de la liaison Si-C(cyclobutanique) vis à vis des deux oxydes de soufre, mais plutôt à la stabilité de la liaison Si-C(aryle) vis à vis de SO_2 .

La différence de comportement des alcoxy-1 silacyclobutanes, qui fixent SO_3 par l'intermédiaire de la liaison Si-O, et SO_2 dans la liaison Si-C(cyclobutanique), est aisément explicable par le caractère électrophile des deux oxydes de soufre. SO_3 , comme nous l'avons précédemment indiqué⁸, se fixerait sur l'un des doublets électroniques de l'oxygène du groupement alcoxy lié au silicium pour conduire au sulfate après rupture de la liaison Si-O. SO_2 , par contre, beaucoup moins électrophile, n'attaque pas les électrons libres de l'oxygène (il est soluble dans des composés oxygénés sans les complexer), et réagit exclusivement sur la liaison Si-C (cyclobutanique) des alcoxy-1 silacyclobutanes.

Quant au processus réactionnel d'insertion dans cette liaison Si-C, nous pensons qu'il est du type $\text{S}_{\text{E}i}$, comme nous l'avons déjà proposé lors de l'insertion de

SO₂ dans la liaison Ge-C des germacyclobutanes⁴ et dans la liaison Sn-C des alcoylstannanes³. L'intermédiaire réactionnel serait un état à quatre centres dont la facilité de formation est accrue dans le cas des silacyclobutanes (et des germacyclobutanes) par la préexistence dans l'hétérocycle d'un angle voisin de 90° (82° environ⁴³): cet état doit résulter d'une attaque apicale de SO₂ (une attaque équatoriale nécessiterait deux angles adjacents de 120°):



La facilité de formation d'un silicium pentacoordiné sp^3d dans ces composés^{46,47}, ainsi que la polarisabilité accrue de la liaison Si-C(cyclobutanique), pourraient être responsables des différences de réactivité observées entre le diméthyl-1,1 silacyclobutane et le triméthylphénylsilane vis à vis de SO₃⁸ et surtout vis à vis de SO₂, le facteur énergétique lié à un état de transition à quatre centres entre la liaison Si-C(aryle) et la molécule de SO₂ étant sans doute trop élevé. D'autre part, les dérivés tétraalcoylés R₄M (M=Si, Ge) ne réagissent pas sur SO₂.

Le processus électrophile d'insertion de SO₂ dans la liaison M-C (M=Si, Ge) des metallocyclobutanes, dont l'univocité doit être liée à la polarité des liaisons M^{δ+}-C^{δ-} et S^{δ+}=O^{δ-}, paraît confirmé par les effets des groupes substituants évoqués précédemment, et par l'influence de l'atome métallique sur la vitesse de la réaction. En effet, les dialcoyl-1,1, silacyclobutanes sont plus réactifs vis à vis de SO₂ que le méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane et que les alxocy-1 silacyclobutanes. Le méthyl-1 chloro-1 silacyclobutane est stable vis à vis de SO₂, alors qu'il réagit sur SO₃⁸. L'ordre de réactivité des liaisons métal-carbone vis à vis de SO₂, dont ce travail complète la série du groupe IVB, est en accord avec un clivage électrophile de ces liaisons³: Pb-C > Sn-C ≫ Ge-C > Si-C.

L'encombrement du cycle silacyclobutanique intervient au moins autant que l'effet électronique. L'insertion de SO₂ sur les dialcoyl-1,1 méthyl-3 silacyclobutanes est obtenue plus difficilement que sur les dialcoyl-1,1 silacyclobutanes (temps de réaction trois fois plus grand). Nous avons observé le même effet lors de l'action de SO₂ sur les dialcoyl-1,1 méthyl-3 germacyclobutanes⁴. D'autre part, si le méthyl-1 isopropyl-1 silacyclobutane et le méthyl-1 sec-butyl-1 silacyclobutane fixent SO₂, le méthyl-1 tert-butyl-1 silacyclobutane ne donne aucune réaction, même à 120° sous pression pendant 8 jours. Ces influences stériques peuvent être la conséquence d'une approche difficile ou impossible de la molécule de SO₂ des sites réactionnels encombrés dans l'état de transition S_{Ei} envisagé. Une analyse stéréochimique du mécanisme réactionnel (une rétention de configuration confirmerait ce processus) est en cours.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nomenclature

Les composés cycliques renfermant un groupement $-\text{SO}_2-\text{O}-$ sont nommés selon la règle C.671.1 de la référence 44, en utilisant la terminaison "sultone". Ils peuvent aussi être nommés selon la règle de Hantsch et Widman⁴⁴. Le premier procédé reste ici préférable. Malheureusement, les composés cycliques contenant un groupement $-\text{SO}-\text{O}-$, qui sont très rares en chimie organique¹, ne bénéficient pas d'une règle permettant d'utiliser la terminaison "sultine". Toutefois, ce terme a été récemment adopté par les "Chemicals Abstracts"¹. Dans la partie expérimentale nous utiliserons la règle de Hantsch et Widman pour nommer les nouveaux hétérocycles préparés dans ce travail.

Diméthyl-6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (I)

Dans un tube refroidi par un mélange acétone/carboglace, on introduit 5.5 g (0.054 mole) de diméthyl-1,1 silacyclobutane et 5 g (0.078 mole) d'anhydride sulfureux. Vers -70° les deux produits ne sont pas miscibles. Le tube est purgé à l'azote, scellé et introduit dans une étuve à 55° .

Après trois jours, la présence d'une phase unique à -70° indique que la réaction est terminée. On chasse à la température ordinaire l'excès de SO_2 après avoir ouvert le tube. La distillation fournit 7.6 g de dérivé d'insertion (I). Rdt. 85 %.

Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène) après distillation ($t=0$): $1.2 \times M$ (0.5 h); $1.3 \times M$ (17 h); $1.4 \times M$ (23 h); $2.3 \times M$ (2 jours); $6 \times M$ (15 jours).

Spectre IR de 700 à 1300 cm^{-1} (film liquide; intensité d'absorption: f=faible, m=moyenne, F=Forte): 700 f, 800 F, 860 F (large), 960 f, 1060 F (large), 1120 F, 1170 f, 1250 F.

Spectre RMN (Fig. 6), solvant CCl_4 , déplacement chimique en unité ppm par rapport au TMS: 1.4–3.0, protons CH_2-S et $\text{CH}_2-\text{C}-\text{S}$; 0.8, CH_2-Si ; 0.20 et 0.40, singulets $\text{Si}-\text{CH}_3$ ($i=1/1$) *cis* et *trans* par rapport à la liaison $\text{S}=\text{O}$.

Diéthyl-6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (II)

Même technique à partir de 3 g (0.023 mole) de diéthyl-1,1 silacyclobutane et 15 g (0.23 mole) de SO_2 . Le tube scellé est chauffé à 55° pendant 4 jours. On obtient après distillation 3.4 g de sultine (II). Rdt. 80 %.

Masse moléculaire: $1.1 \times M$ (1 h); $1.6 \times M$ (3 jours); $2 \times M$ (8 jours); $5 \times M$ (15 jours).

Spectre IR (film liquide): 730 F, 760 m, 830 F, 860 F, 960 f, 1010 m, 1070 F (large), 1120 F, 1170 f, 1240 m.

Di-n-butyl-6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (III)

Même technique et mêmes proportions que pour la sultine (II). Rdt. 80 %.

Masse moléculaire: $1 \times M$ (1 h); $1.4 \times M$ (6 jours); $2 \times M$ (10 jours).

Spectre IR (film liquide): 720 m, 760 m, 790 m, 830–860 F (large); 955 f, 965 f, 1000 f, 1030 m, 1080 F, 1130 F, 1200 m, 1260 f, 1300 f.

Tétraméthyl-4,4,6,6, oxo-2 disila-4,6 oxathiane-1,2; (IV)

3 g (0.021 mole) de tétraméthyl-1,1,3,3 disila-1,3 cyclobutane sont

mélangés à 15 ml de SO_2 liquide, et agités à -20° pendant 2 semaines. L'excès de SO_2 est alors éliminé sous pression réduite; on obtient quantitativement le produit d'insertion (IV). (Ces conditions expérimentales, qui diffèrent de celles utilisées pour les autres composés, sont celles habituellement employées lors des réactions de SO_2 avec les organostannanes ou plombanes^{3,9-11,15}).

Chromatographie en phase vapeur: Colonne XF 1150, 5 m, 65° , Azote 25 ml/mn, temps de rétention 10 mn, pureté $\geq 99^\circ$; pas de trace du disilacyclobutane de départ (temps de rétention: 1.25 mn).

Spectre IR (film liquide): 690 m, 760 m (épaule), 795 F, 820–850 F (large), 860 F (épaule), 1030–1070 F (large), 1250 F. La bande intense à 935 cm^{-1} caractéristique du disilacyclobutane de départ⁵³, est absente sur le spectre du produit (IV).

Masse moléculaire (par osmométrie dans le chloroforme): $1.47 \times M$ (3 semaines).

Spectre RMN: la même figure à 3 pics d'intensité relatives 6/8/2, observée dans divers solvants, correspond probablement à la distribution protonique:

Solvant	$\delta(\text{C-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})$	$\delta(\text{C-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-C})$ et $\delta(\text{Si-CH}_2\text{-S})$	$\delta(\text{Si-CH}_2\text{-Si})$
CDCl_3	0.08	0.03	-0.18
CCl_4	0.07	0.02	-0.19
C_6H_6	0.34	0.26	0.01

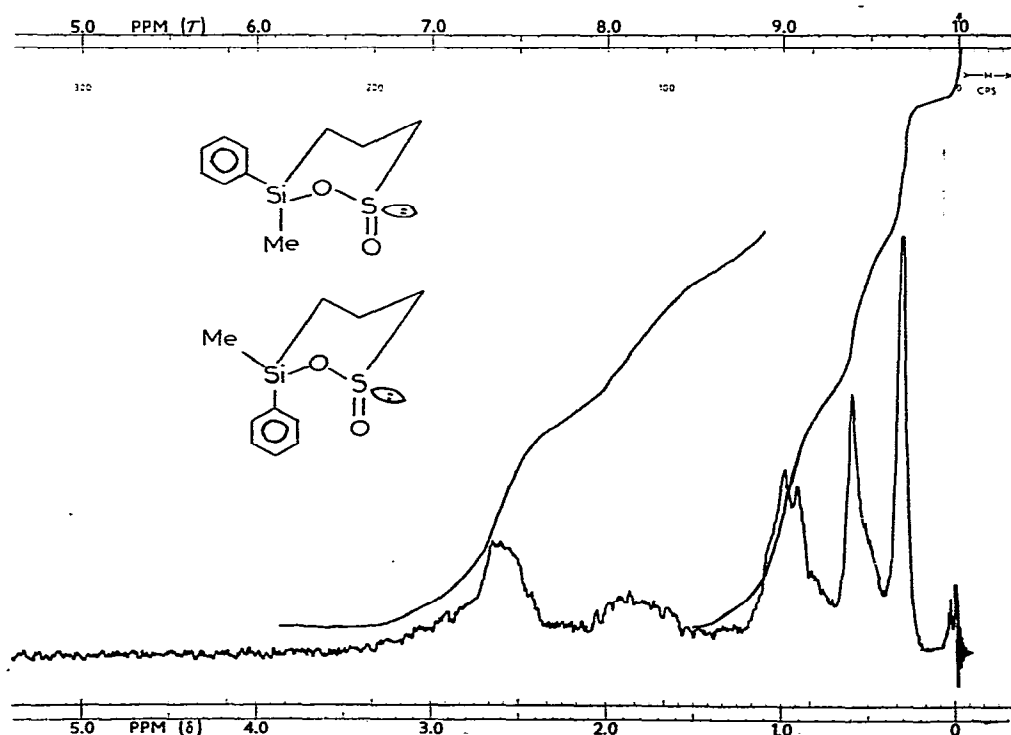


Fig. 7. Spectre de résonance protonique (60 MHz; solvant CCl_4 ; référence interne TMS) du méthyl-6 phényl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (V).

Méthyl-6 phényl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (V)

A partir de 5.1 g (0.032 mole) de méthyl-1 phényl-1 silacyclobutane chauffés avec 20 g de SO_2 à 55° pendant 3 jours, on recueille 1.5 g de silacyclobutane non transformé, et 5 g de silasultine (V) qui n'a pu être distillée sans décomposition. Le produit brut est par conséquent chauffé jusqu'à 100° sous vide (0.1 mm) et analysé. Rdt. 70%.

Masse moléculaire: $1.5 \times M$ (0.5 h); $2 \times M$ (6h); $3 \times M$ (2 jours).

Spectre IR (film liquide): 700 f, 730 f, 800 F (large), 840 F (large), 955 f, 1070 F, 1120 F, 1170 f, 1255 m.

Spectre RMN (Fig. 7): 3 massifs différenciés correspondant aux 3 groupes méthyléniques $\text{CH}_2\text{-S}$, $\text{CH}_2\text{-C-S}$ et $\text{CH}_2\text{-Si}$, dans le sens des champs croissants; singulets $\text{CH}_3\text{-Si}$ à 0.30 et 0.60 ($i = 1/1$), *cis* et *trans* par rapport à la liaison S=O ; 5 protons aromatiques à δ 7-7.8 ppm.

Méthyl-6 méthoxy-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (VI)

A partir de 4 g (0.035 mole) de méthyl-1 méthoxy-1 silacyclobutane et de 11 g (0.17 mole) de SO_2 chauffés à 55° pendant 10 jours, on obtient 1.5 g de silacyclobutane non transformé, et 3.5 g de silasultine (VI). Rdt. 56%.

Masse moléculaire: $1 \times M$ (0.5 h); $1 \times M$ (15 h); $2.2 \times M$ (15 jours).

Spectre IR (film liquide): 800 F, 850 F (large), 950 f, 1000 f, 1080 F (large),

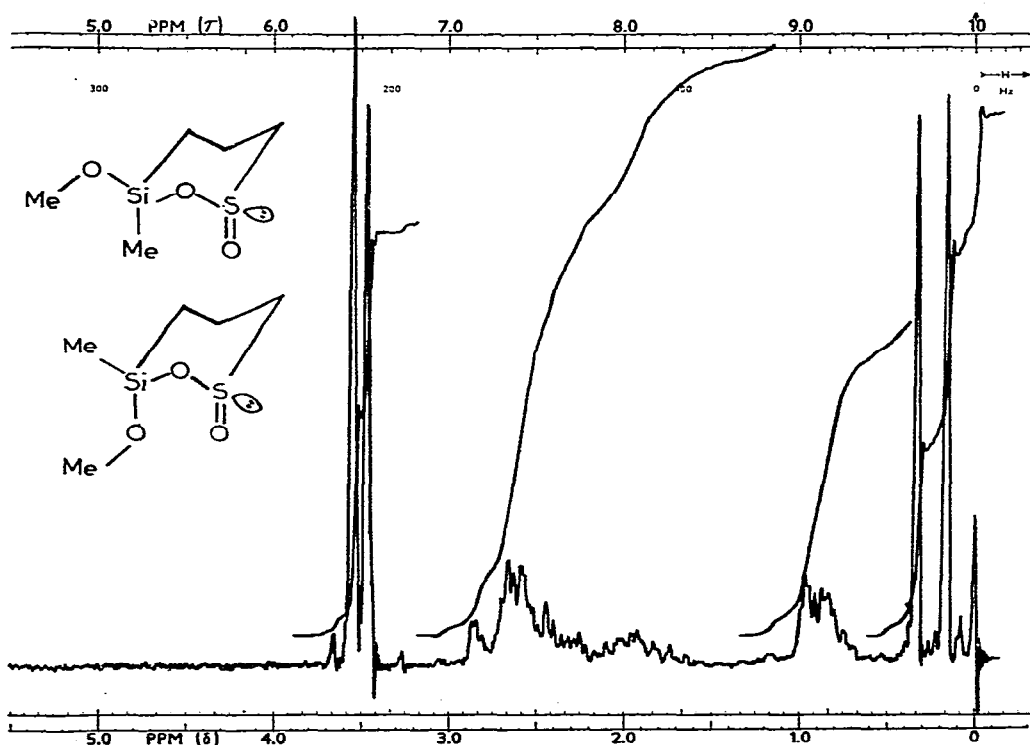


Fig. 8. Spectre de résonance protonique (60 MHz; solvant CCl_4 ; référence interne TMS) du méthyl-6 méthoxy-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (VI).

1125 F (épaule 1130), 1170–1190 f, 1260 m.

Spectre RMN, solvant CCl_4 (Fig. 8): 1.5–3.0, protons $\text{CH}_2\text{-S}$ et $\text{CH}_2\text{-C-S}$; 0.6–1.0, $\text{CH}_2\text{-Si}$; les groupes $\text{CH}_3\text{-Si}$ donnent 2 singulets à 0.33 et 0.17 ppm d'égale intensité, ainsi que les groupes $\text{CH}_3\text{-O}$ à 3.54 et 3.46 ppm (groupes *cis* et *trans* par rapport à la liaison S=O).

Ce spectre, tout à fait différent de celui décrit lors de l'insertion de SO_3 dans la liaison Si-O du méthyl-1 méthoxy-1 silacyclobutane (réf. 8, Fig. 3, spectre 6), confirme la structure de la silasultine (VI).

Méthyl-6-éthoxy-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (VII)

On chauffe pendant 10 jours à 55° un tube scellé contenant 6 g (0.046 mole) de méthyl-1 éthoxy-1 silacyclobutane et 24 g de SO_2 . La rectification donne 7.5 g de silasultine (VII). Rdt. 85%.

Masse moléculaire: $1 \times \text{M}$ (0.5 h); $1 \times \text{M}$ (10 h); $1.2 \times \text{M}$ (10 jours); $2 \times \text{M}$ (15 jours).

Spectre IR (film liquide): 780 m, 800 m, 840 F, 860 F, 960 m, 1080 m, 1125 F, 1170 f, 1260 m.

Spectre RMN, solvant CCl_4 : 1.5–3.0, protons $\text{CH}_2\text{-S}$ et $\text{CH}_2\text{-C-S}$; 0.7–1.0, $\text{CH}_2\text{-Si}$; 2 singulets $\text{CH}_2\text{-Si}$ (*cis/trans*) à 0.33 et 0.16 ppm d'égale intensité. Les protons $\text{CH}_2\text{-O}$ du groupe éthoxy donnent un massif complexe centre à 3.8 (2 protons); les protons méthyles du même groupe éthoxy résonnent sous forme d'un triplet centré à 1.2 ppm (J 7 Hz); pour ces protons 2 triplets apparaissent lorsque le spectre est réalisé à 100 MHz (*cis* et *trans* par rapport à la liaison S=O).

Triméthyl-4,6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (VIII)

A partir de 6 g (0.052 mole) de triméthyl-1,1,3 silacyclobutane et de 19 g de SO_2 chauffés à 55° pendant 8 jours, on obtient 8.3 g de silasultine (VIII). Rdt. 90%.

Masse moléculaire: le composé (VIII) reste très longtemps monomère; sa polymérisation n'apparaît par cryométrie qu'après 2 mois.

Spectre IR (film liquide): 710 f, 750 f, 820 F, 850 F (large), 880 m, 1000 f, 1040 f, 1070 m, 1110 F, 1125 F, 1200 f, 1250 F.

Spectre RMN, solvant CCl_4 : 1.8–3.1, protons $\text{CH}_2\text{-S}$ et CH-C-S ; un seul doublet C-CH_3 à 1.1 ppm; $\text{CH}_2\text{-Si}$, 0.7; singulets $\text{CH}_3\text{-Si}$ ($i=1/1$) à 0.20 et 0.40 ppm. Solvant C_6H_6 : un seul doublet C-CH_3 à 0.80; singulets Si-CH_3 à 0.05 et 0.38.

Diéthyl-6,6 méthyl-4 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (IX)

La silasultine (IX) est obtenue comme (VIII), à partir du diéthyl-1,1 méthyl-3 silacyclobutane, avec un rendement de 90%.

Masse moléculaire: même remarque que pour (VIII).

Spectre IR (film liquide): 760 m, 830 F, 850 F, 1015 f, 1115 F, 1130 F, 1210 f, 1240 f.

Di-n-butyl-6,6 méthyl-4 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (X)

La silasultine (X) est obtenue comme (VIII), à partir du dibutyl-1,1 méthyl-3 silacyclobutane, avec un rendement de 90%.

Masse moléculaire: même remarque que pour (VIII).

Spectre IR (film liquide): 760 f, 790 f, 830 F, 850 F, 880 m, 910 f, 960 f, 1010 f,

1050–1080 F (large), 1115 F, 1130 F, 1180 f, 1200 f.

Méthyl-6 isopropyl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (XI)

On chauffe en tube scellé pendant 3 jours et demi à 55°, 2.8 g (0.022 mole) de méthyl-1 isopropyl-1 silacyclobutane et 10 g (0.15 mole) de SO₂. La distillation fournit 3.8 g de silasultine (XI). Rdt. 90%.

Masse moléculaire: 1 × M (2 jours); 1.3 × M (15 jours); 1.5 × M (1 mois).

Spectre IR (film liquide): 765 m, 800 m, 830–860 F (large), 950 f, 1010 f, 1030 f, 1080 m, 1125 F (épaule 1135), 1260 m.

Spectre RMN, solvant CCl₄ (Fig. 9): 1.5–2.9, massifs étalés des protons CH₂–S, CH₂–C–S et CH; 0.6–1.2, massif des protons CH₃–C et CH₂–Si; 2 singulets CH₃–Si à 0.33 et 0.15 (*i* = 0.66). Solvant C₆H₆: singulets CH₃–Si à 0.30 et 0.

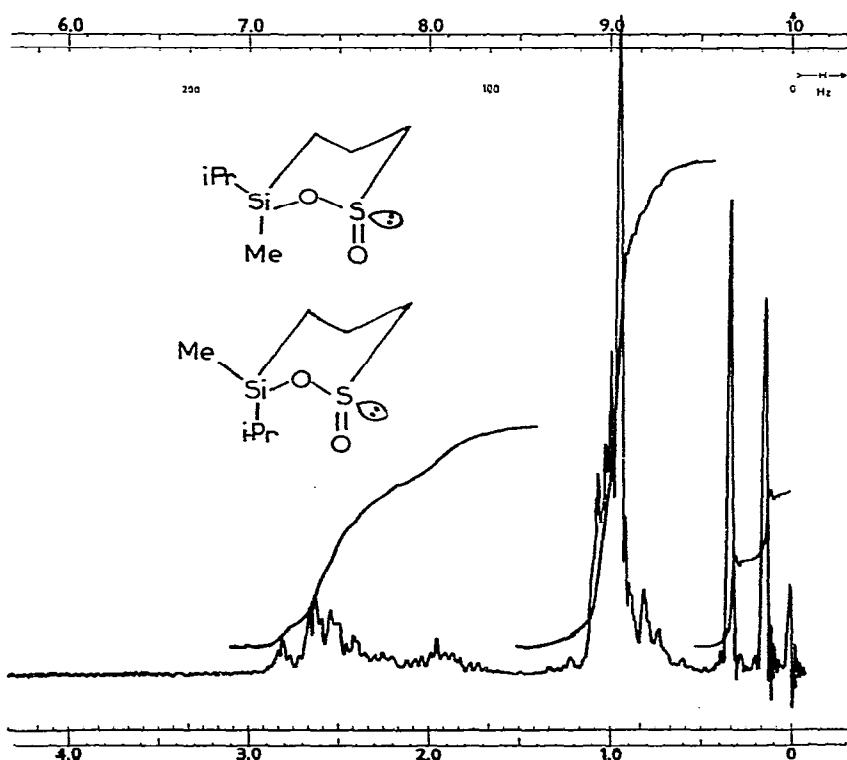


Fig. 9. Spectre de résonance protonique (60 MHz; solvant CCl₄; référence interne TMS) du méthyl-6 isopropyl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (XI).

Méthyl-6 sec-butyl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2; (XII)

De même façon que pour la sultine (XI), à partir du méthyl-1 sec-butyl-1 silacyclobutane, on obtient, après 4 jours de chauffage à 55°, la silasultine (XII) avec un rendement de 85%.

Masse moléculaire: même remarque que pour le composé (XI).

Spectre RMN, solvant CCl_4 (Fig. 10): 1.2–2.8, massifs étalés des protons $\text{CH}_2\text{-S}$, $\text{CH}_2\text{-C-S}$, $\text{CH}_2\text{-C}$ et CH-Si ; 0.5–1.2, massifs des protons $\text{CH}_3\text{-C}$ et $\text{CH}_2\text{-Si}$; singulets $\text{CH}_3\text{-Si}$ à 0.35 et 0.13 ($i=0.63$). Solvant C_6H_6 : singulets $\text{CH}_3\text{-Si}$ à 0.35 et 0.

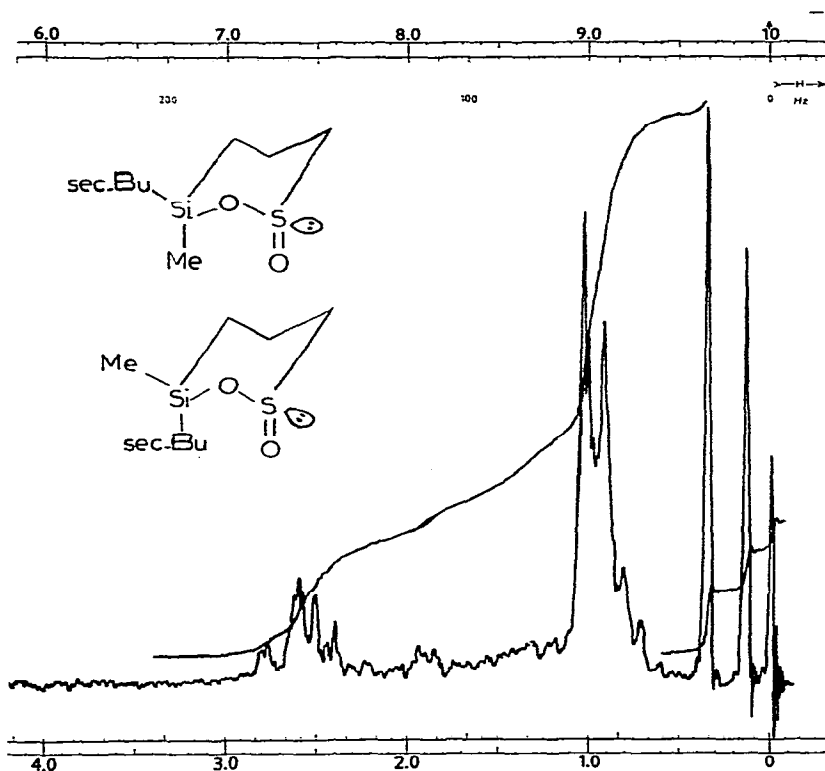


Fig. 10. Spectre de résonance protonique (60 MHz; solvant CCl_4 ; référence interne TMS) du méthyl-6 sec-butyl-6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (XII).

Essai de sulfuration du méthyl-1 tert-butyl-1 silacyclobutane

On chauffe en tube scellé 3.5 g (0.025 mole) de méthyl-1 tert-butyl-1 silacyclobutane et 11 g (0.17 mole) de SO_2 . Aucune réaction n'est observée à 55° pendant 3 jours, à 90° pendant 5 jours, à 120° pendant 8 jours. La distillation de la solution fournit le silacyclobutane de départ.

Diméthylsilyl-3-propanethiol; (XIII)

Dans un ballon de 200 ml muni d'un réfrigérant relié à un tube à chlorure de calcium, et d'une ampoule à brome, on introduit 3 g d'hydruure LiAlH_4 dans 50 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 6 g (0.045 mole) de diméthyl-6,6 oxo-2 sila-6 oxathiane-1,2 (I) en solution dans 20 ml d'éther. On porte au reflux pendant 18 h. Après hydrolyse par une solution HCl 5N, on extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, concentre et distille. Poids de thiol (XIII) obtenu: 3.3 g. Rdt. 66%.

Spectre IR: absorption intense $\nu(\text{Si-H})$ vers 2100 cm^{-1} .

Spectre RMN, solvant CCl_4 : septuplet SiH centré à 3.85 (J 3.5 Hz); massif

CH₂-S centré à 2.4; triplet SH à 1.17 (*J* 7.5 Hz), déplacé par CF₃COOH; massif CH₂-C-S à 1.3-1.9; massif CH₂-Si, 0.5-0.8; doublet CH₃-Si à 0.05 (*J* 3.5 Hz).

Diéthylsilyl-3 propanethiol; (XIV)

Même technique. Réactifs: 10.6 g (0.065 mole) de silasultine (II) et 4.2 g d'hydrure LiAlH₄. On obtient par rectification 5.2 g de thiol (XIV). Rdt 60%.

TABLEAU 5

PRINCIPALES CONSTANTES PHYSIQUES ET RÉSULTATS D'ANALYSE DES NOUVEAUX COMPOSÉS ORGANOSILICIQUES PRÉPARÉS

Composes	Éb. (°C/mm)	d_4^{20}	n_D^{20}	Analyses trouvé (calc.) (%)		
				C	H	S
(I)	50/0.01	1.1375	1.4878	36.67 (36.55)	7.37 (7.36)	19.47 (19.51)
(II)	72/0.01	1.0944	1.4849	43.76 (43.70)	8.41 (8.38)	16.39 (16.66)
(III)	107/0.01	1.0167	1.4800	53.17 (53.17)	9.57 (9.73)	12.84 (12.90)
(IV)			1.4382	34.07 (34.58)	7.44 (7.68)	
(V)				53.74 (53.05)	6.44 (6.23)	14.72 (14.16)
(VI)	70/0.1	1.2053	1.4761	33.43 (33.30)	6.72 (6.70)	17.84 (17.78)
(VII)	68/0.01	1.1596	1.4710	37.10 (37.08)	7.23 (7.26)	16.65 (16.50)
(VIII)	60/0.05	1.0853	1.4755	40.40 (40.41)	8.05 (7.91)	18.09 (17.98)
(IX)	95/0.1	1.0558	1.4789	46.65 (46.55)	8.83 (8.79)	15.58 (15.53)
(X)				54.80 (54.90)	9.95 (9.98)	12.10 (12.21)
(XI)	64/0.05	1.0846	1.4820	44.25 (43.70)	8.39 (8.38)	16.67 (16.66)
(XII)	86/0.1	1.0700	1.4845	46.46 (46.50)	8.86 (8.85)	15.46 (15.65)
(XIII)	50/15	0.8659	1.4610	44.90 (44.71)	8.91 (9.00)	23.68 (23.87)
(XIV)	75/15	0.8762	1.4719	51.94 (51.78)	11.22 (11.17)	19.70 (19.74)
(XV)				35.29 (34.65)	7.66 (7.56)	18.18 (18.50)
(XVI)				50.51 (51.02)	6.55 (6.42)	13.28 (13.62)
(XVII)				38.50 (38.46)	8.26 (8.07)	16.79 (17.11)
(XVIII)	30/12	0.8037	1.4442	65.55 (65.53)	12.60 (12.57)	
(XIX)	44/15	0.8120	1.4489	67.67 (67.51)	12.67 (12.74)	
(XX)	46/20	0.8046	1.4465	67.48 (67.51)	12.75 (12.74)	

Spectre IR : absorption intense $\nu(\text{Si-H})$ vers 2100 cm^{-1} .

Spectre RMN : quintuplet SiH centré à 3.65 (J 3 Hz); massif $\text{CH}_2\text{-S}$ centré à 2.4.

Hydrolyse des silasultines

L'hydrolyse des silasultines (I), (V) et (VIII) est réalisée à température ambiante, en agitant en présence d'un grand excès d'eau pendant 24 h. Après extraction à l'éther, la concentration donne une huile visqueuse correspondant respectivement aux acides sulfoniques (XV)–(XVII). L'analyse centésimale est fournie dans le Tableau 4.

Spectre RMN, solvant CCl_4 : les protons $\text{CH}_2\text{-S}$ sont caractérisés sur les spectres des trois composés par un massif centré à 2.7 ppm; les protons $\text{CH}_2\text{-C-S}$ par un massif centré à 1.8 ppm; les groupes $\text{CH}_3\text{-Si}$ par un singulet respectivement à 0.1, 0.3, et 0.1 ppm. Le proton acide est visible vers 10 ppm.

Synthèse des silacyclobutanes

Les silacyclobutanes utilisés au cours de ce travail ont été préparés selon des méthodes déjà décrites (voir par exemple réf. 8). Toutefois, certains d'entre eux sont des composés nouveaux :

Méthyl-1 isopropyl-1 silacyclobutane; (XVIII). Ce composé est obtenu par action du bromure d'isopropylmagnésium sur le méthyl-1 chloro-1 silacyclobutane, en solution étherée. Rdt. 80 %.

Méthyl-1 sec-butyl-1 silacyclobutane; (XIX). Même méthode à partir du bromure de sec-butylmagnésium. Rdt. 85 %.

Méthyl-1 tert-butyl-1 silacyclobutane; (XX). Une solution de tert-butyl-lithium (4.2 g) à 12.8 % dans le pentane additionné lentement, en refroidissant au bain de glace, à 7.79 (0.065 mole) de méthyl-1 chloro-1 silacyclobutane en solution dans le pentane. La solution est agitée 24 h à la température ambiante. Après hydrolyse et extractions on recueille 7.5 g de méthyl-1 tert-butyl-1 silacyclobutane. Rdt. 85 %.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. S. HENION, *Org. Chem. Bull.*, 3 (1969) 41; *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 66262e.
- 2 J. DUBAC, P. MAZEROLLES, M. JOLY, W. KITCHING, C. W. FONG ET W. H. ATWELL, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C20.
- 3 W. KITCHING ET C. W. FONG, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 281.
- 4 J. DUBAC ET P. MAZEROLLES, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 411.
- 5 J. DUBAC ET P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3608.
- 6 J. DUBAC, P. MAZEROLLES ET M. JOLY, *Assemblée Annuelle de la Société chimique de France*, Rouen, 19 mai 1970.
- 7 J. DUBAC, P. MAZEROLLES ET M. JOLY, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C7.
- 8 J. DUBAC, P. MAZEROLLES, M. LESBRE ET M. JOLY, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 367.
- 9 W. KITCHING, C. W. FONG ET A. J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767.
- 10 C. W. FONG ET W. KITCHING, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95.
- 11 C. W. FONG ET W. KITCHING, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 107.
- 12 G. VITZTHUM, U. KUNZE ET E. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P 38.
- 13 R. C. EDMONSON ET M. J. NEWLANDS, *Chem. Commun.*, (1968) 1219.
- 14 A. F. BRYAN ET A. R. MANNING, *Chem. Commun.*, (1968) 1220.
- 15 C. W. FONG ET W. KITCHING, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 365.
- 16 R. GELIUS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)

- 17 F. HUBER ET F. J. PADBERG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 18 S. DETONI ET D. HADZI, *J. Chem. Soc.*, (1955) 3163.
- 19 D. C. DITTMER, R. S. HENION ET N. TAKASHINA, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1310.
- 20 R. M. DODSON, P. D. HAMMEN ET R. A. DAVIS, *Chem. Commun.*, (1968). 9.
- 21 J. F. KING, A. HAWSON, D. M. DEAKEN ET J. KOMERY, *Chem. Commun.*, (1969) 33.
- 22 P. MAZEROLLES, J. DUBAC ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 143.
- 23 W. AMANN ET G. KRESGE, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 4909.
- 24 T. LEDAAL, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1683.
- 25 E. J. STROM, B. S. SNOWDEN JR. ET P. A. TOLDAN, *Chem. Commun.*, (1969) 50.
- 26 M. NISHIO, *Chem. Commun.*, (1969) 51.
- 27 J. J. RIGAU, C. C. BACON ET C. R. JOHNSON, *J. Org. Chem.*, 11 (1970) 3655.
- 28 R. D. G. COOPER, P. V. DE MARCO, J. C. CHENG ET N. D. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1408.
- 29 D. H. R. BARTON, F. COMER ET P. G. SAMMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1528.
- 30 C. R. JOHNSON ET D. McCANTS JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2935.
- 31 J. C. MARTIN ET J. J. UEBEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2936.
- 32 J. B. LAMBERT ET R. G. KESKE, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3429.
- 33 D. G. HELLIER, J. G. TILLET, H. F. VAN WOERDEN ET R. F. M. WHITE, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 1956.
- 34 J. G. PRITCHARD ET R. L. VOLLMER, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1545.
- 35 P. C. LAUTERBUR, J. G. PRITCHARD ET R. L. VOLLMER, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5307.
- 36 R. S. EDMUNDSON, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 1649.
- 37 C. G. OVERBERGER, T. KURTZ ET S. YAROSLAVSKY, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4363.
- 38 H. F. VAN WOERDEN ET E. HAVINGA, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 341.
- 39 L. CAZAUX, *Thèse*, Toulouse (1967).
- 40 K. W. BUCK, A. B. FOSTER, W. D. PARDOE, M. H. QADIR ET J. M. WEBBER, *Chem. Commun.*, (1966) 758.
- 41 C. EABORN ET T. HASHIMOTO, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 1081.
- 42 R. BOTT, C. EABORN ET T. HASHIMOTO, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1965) 442.
- 43 L. V. VILKOV, V. S. MASTRUYKOV, YU. V. BAUROVA, V. M. VDOVIN ET P. L. GRINBERG, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 177 (1967) 1084.
- 44 *Règles provisoires de l'U.I.C.P.A., 1968, Section E, Stéréochimie Fondamentale*; Adaptation française, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, octobre 1970, No 15b.
- 45 W. KITCHING, B. F. HEGARTY, S. WINSTEIN ET W. G. YOUNG, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 253.
- 46 L. H. SOMMER, O. F. BENNET, P. G. CAMPBELL ET D. R. WEYENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3295.
- 47 H. GILMAN ET W. ATWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2687.
- 48 K. A. ANDRIANOV ET L. M. KHANANASHVILI, *Organometal. Chem. Rev.*, 2 (1967) 141.
- 49 J. DUBAC, *Thèse*, Toulouse 1969, No A.O. 2604 (C.N.R.S.-Paris).
- 50 P. MAZEROLLES, J. DUBAC ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 35.
- 51 J. DUBAC, M. LESBRE, P. MAZEROLLES ET M. JOLY, *5th Int. Conf. on Organometallic Chemistry*, Moscow, 1971.
- 52 D. R. WEYENBERG ET L. E. NELSON, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2618.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)