

Received: July 13, 1982; accepted: December 30, 1982

REACTIVITE DES F-ALKYL SULFONES : SYNTHESE DE SULFONES  
CYCLOPROPANIQUES

R.SODOYER, E.ROUVIER, R.PASTOR et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor - U.E.R. - I.M.S.P. -  
Université de Nice - Parc Valrose F-06034 Nice Cédex (France)

SUMMARY

Condensation in an alkaline medium of F-alkyl benzyl sulfones with formaldehyde and F-alkyl methyl sulfones with homo- or heterocyclic aromatic aldehydes leads to cyclopropyl F-alkyl sulfones in excellent yields. A mechanism (addition, then intramolecular nucleophilic substitution) is suggested to explain their synthesis.

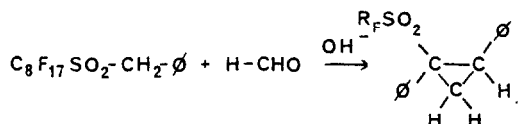
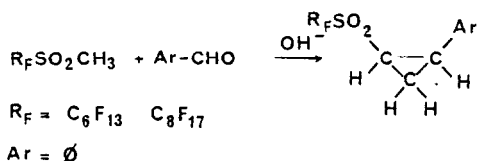
RESUME

La condensation en milieu basique des F-alkyl benzyl sulfones avec le formol et des F-alkyl méthyl sulfones avec les aldéhydes aromatiques homo ou hétérocycliques, conduit avec d'excellents rendements aux F-alkyl sulfones cyclopropaniques. Un mécanisme (addition suivie d'une substitution nucléophile interne) est proposé pour rendre compte de leur formation.

INTRODUCTION

Nous avons montré dans un mémoire précédent [1] que la condensation des méthyl ou des benzyl F-alkyl sulfones avec les aldéhydes aromatiques conduisait aux sulfones  $\alpha$ - $\beta$  insaturées correspondantes.

Par contre la condensation en milieu basique des F-alkyl méthyl sulfones avec les aldéhydes aromatiques homo ou hétérocycliques ou des F-alkyl, benzyl sulfones avec le formol, conduit à des sulfones cyclopropaniques selon :



Après les avoir identifiées, nous avons proposé un mécanisme de formation qui permet de prévoir leur stéréochimie.

#### RESULTATS ET IDENTIFICATION DES COMPOSES OBTENUS

##### 1) Réaction de la F-octyl benzyl sulfone avec le formol

Nous allons prendre comme exemple la réaction de la perfluorooctyl benzyl sulfone. Ce composé conduit en présence de soude [1] et de formol à un composé solide blanc cristallisé; ( $F=109^\circ C$ ).

L'analyse élémentaire (%C : 40,76, %H : 1,95, %F : 48,01, %S : 4,69), jointe à la masse moléculaire ( $M=676$ ) déterminée en Spectrométrie de Masse-ionisation chimique (ammoniac et méthane) permet d'attribuer à ce composé la formule brute  $C_{23}H_{13}F_{17}O_2S$ .

Le spectre infra-rouge présente la bande d'absorption caractéristique des sulfones ( $1360 cm^{-1}$ ) et les bandes  $\nu_{C-F}$  ( $1250-1100 cm^{-1}$ ).

La RMN du Fluor permet de caractériser une chaîne  $C_8F_{17}$ .

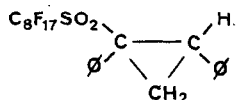
Ce composé a donc comme formule  $C_8F_{17}SO_2-R$  avec  $R=C_{15}H_{13}$ , caractéristique de neuf centres d'insaturation.

La RMN du Proton présente un système de 12 raies caractéristique d'un système ABC de type  $-CH_2-CH-$  (aucun H ne présente de couplage avec le fluor), et un massif complexe dans la zone des protons aromatiques.

Le rapport d'intégration relative 3/10 suggère la présence de 2 groupements phényles.

La formule de ce composé peut être écrite  $C_8F_{17}(C_6H_5)(C_6H_5)C_3H_3$ . Il reste un centre d'insaturation qui n'est pas une double liaison.

La seule structure répondant à toutes ces contraintes est un cycle cyclopropanique. L'absence de couplage H-F nous permet de proposer la structure suivante :



## 2) Réaction des F-alkyl méthyl sulfones avec le benzaldéhyde:

Prenons comme exemple la réaction de la perfluoro octyl méthyl sulfone. La réaction conduit dans les mêmes conditions à un solide blanc cristallisé ( $F=88^{\circ}C$ ).

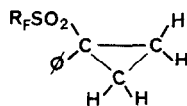
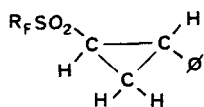
Son analyse élémentaire (%C : 33,79, %H : 1,47, %F : 54,03, %S : 5,27) jointe à sa masse moléculaire ( $M=600$ ), déterminée par spectrométrie de masse-ionisation chimique (ammoniac et méthane) permet d'attribuer à ce composé la formule  $C_{17}H_9O_2SF_{17}$ .

La spectrométrie infra-rouge et la RMN de  $^{19}F$  (Cf. partie expérimentale), nous permettent de mettre en évidence le groupement  $C_8F_{17}SO_2$ .

Ce composé a donc comme formule  $C_8F_{17}SO_2R$  avec  $R = C_9H_9$ , caractéristique de 5 centres d'insaturation.

La RMN de  $^1H$  présente un signal fortement couplé dans la région des protons aromatiques et deux massifs complexes situés dans la région 2-3ppm. Le rapport d'intégration relative 5/4 suggère un groupement phényle et un cycle cyclopropanique portant 4 atomes d'hydrogène.

Deux formules sont possibles :



Nous avons rejeté la seconde car elle devrait donner en RMN du proton un ensemble de signaux symétriques, ce qui n'est pas le cas.

La même structure a été établie avec l'homologue en  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ .

#### DISCUSSION et MECANISME

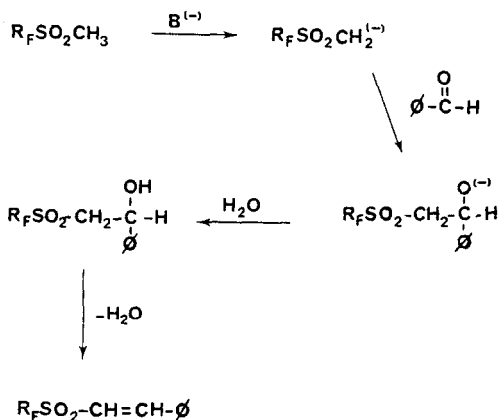
##### 1) Formation des F-alkyl (phényl-2 cyclopropyl)sulfones

Notre approche du mécanisme réactionnel est basée sur 2 faits :

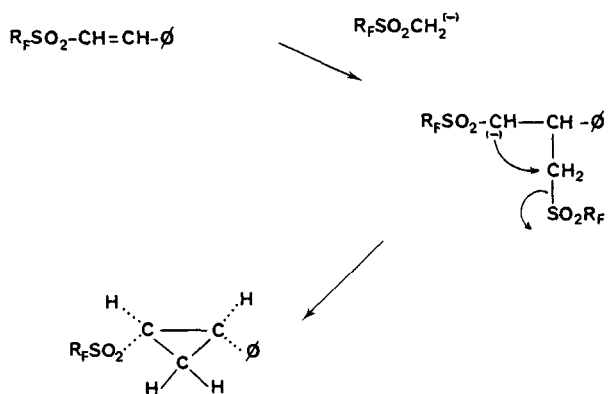
- Le très grand pouvoir nucléofuge de  $\text{R}_f\text{SO}_2$  [2, 3, 4].
- Les conditions stoechiométriques de la réaction (très bon rendement avec 2 moles de F-alkyl sulfone de départ pour une mole de benzaldéhyde).

Nous proposons alors un mécanisme en 2 étapes:

1ère étape Le carbanion formé en  $\alpha$  du groupement  $\text{SO}_2$  réagit sur le benzaldéhyde et conduit à un alcool qui se déshydrate spontanément:

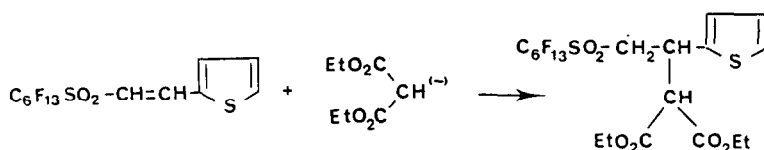


2<sup>ème</sup> étape Addition du carbanion dérivé d'une molécule de sulfone de départ intacte sur la double liaison activée par le groupement  $R_FSO_2$ ; on obtient un nouveau carbanion qui induit une réaction de substitution nucléophile interne avec élimination d'un groupement  $R_FSO_2$ , selon:

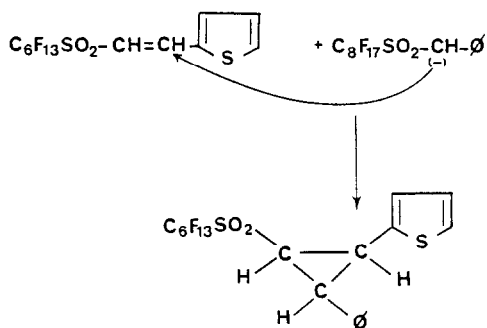


Afin de justifier ce mécanisme, nous avons effectué deux réactions d'addition sur une sulfone F-alkylée,  $\alpha$ - $\beta$  insaturée.

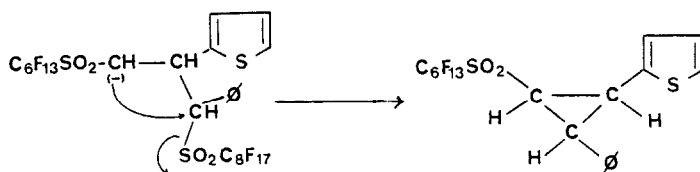
Tout d'abord, nous avons montré qu'un carbanion non fluoré, s'additionnait sans problème (Rt.=94%) sur une sulfone F-alkylée  $\alpha$ - $\beta$  insaturée [ 5, 6 ], selon:



Puis nous avons tenté l'addition du carbanion dérivé de la F-alkyl benzyl sulfone sur une sulfone F-alkylée  $\alpha$ - $\beta$  insaturée (Afin de mieux suivre le déroulement de la réaction, nous avons choisi 2 groupements  $R_F$  différents pour la sulfone  $\alpha$ - $\beta$  insaturée et pour la sulfone benzylque. Nous avons obtenu un dérivé cyclopropanique selon:



La structure a été déterminée comme précédemment (Cf. partie expérimentale). Ce résultat ne peut être expliqué qu'en envisageant l'addition du carbanion de la F-alkyl benzyl sulfone suivie d'une réaction de substitution nucléophile interne (élimination du groupement F-alkyl sulfonyle de la F-alkyl benzyl sulfone) :



## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1) Mode opératoire

#### Phényl-2 cyclopropyl F-octyl sulfone

Dans une fiole conique de 100cc, on introduit 1,15g (0,002 mole) de  $C_8F_{17}SO_2-CH_2-\emptyset$  en solution dans 10cc d'éthanol. Un mélange de 1cc de soude 4N dans 5cc d'EtOH est ensuite additionné goutte à goutte. Le formol (aqueux à 35%  $\cdot 10^{-3}$  mole), en solution dans 10cc d'EtOH est ensuite ajouté goutte à goutte. La solution est agitée 6 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est hydrolysé avec 50cc d'eau environ. Le précipité obtenu est essoré, séché et recristallisé dans l'éthanol. On recueille 0,46g de solide.

Rt=68%, F = 109°C.

Selon un mode opératoire identique, on obtient la Phényl-2 cyclopropyl F-octyl sulfone (R=74%; F=88°C) et la Phényl-2 cyclopropyl F-hexyl sulfone (R=84%; F=67°C).

Phényl-2  $\alpha$ -thiényl-3 cyclopropyl F-hexyl sulfone

Dans un ballon rodé, on introduit 1,4g (2,5mM) de  $C_8F_{17}SO_2-CH_2-\phi$  et 20cc de dioxane.

Une solution de 1,2g (2,5mM) de sulfone  $\alpha, \beta$ -insaturée dans 20cc de dioxane est additionnée goutte à goutte. La réaction doit être catalysée par quelques gouttes de Triton B. Le mélange réactionnel est chauffé à 50°C et maintenu à cette température pendant 4 heures. Il est ensuite hydrolysé et extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. On évapore à l'éther et le solide obtenu est recristallisé dans l'hexane. 1,01g de produits sont ainsi obtenus. Rt=70%; F=72-73°C.

(F-octyl sulfonyl-2  $\alpha$ -thiényl-1 éthyl) malonate d'éthyle

Dans un ballon rodé, on introduit 0,82g de malonate de diéthyle (5mM) et 10cc d'éther anhydre. Une quantité rigoureusement stoechiométrique de sulfone  $\alpha, \beta$ -insaturée en solution dans 20cc d'éther est ajoutée goutte à goutte. Quelques gouttes de Triton B sont nécessaires.

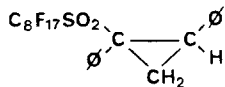
Après quelques minutes à température ambiante, un trouble blanchâtre apparaît. L'agitation est maintenue pendant 3 heures. Le solvant est évaporé; le solide obtenu est lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éther de pétrole. Rt=94%; F=63°C

ENREGISTREMENTS SPECTROMETRIQUES

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un appareil LEITZ WETZLAR III G (Solvant  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ).

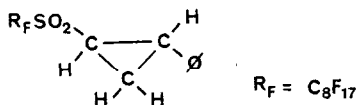
Les spectres R.M.N.  $^1H$  et  $^{19}F$  sur un appareil BRUKER à transformée de FOURRIER (90MHz pour  $^1H$  et 84,67MHz pour  $^{19}F$ ).

Solvant  $\text{CDCl}_3$  ou acétone hexadeutériée avec respectivement TMS et  $\text{CCl}_3\text{F}$  pour références internes.



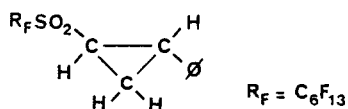
Analyse élémentaire :  
 C% 40,76 (calculé 40,82)  
 H% 1,95 (1,92)  
 F% 48,01 (47,78)  
 S% 4,69 (4,73)

IR  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu\text{C-H} = 3050$ ,  $\text{SO}_2 = 1360$ ,  $\nu\text{C-F} = 1250$  à  $1100$   
 $^1\text{H}$  ppm :  $\nu\text{A} = 3,53$  ;  $\nu\text{B} = 2,40$  ;  $\nu\text{C} = 2,16$  ;  $J_{\text{AB}} = 12,03\text{Hz}$  ;  $J_{\text{AC}} = 9,7\text{Hz}$   
 $J_{\text{BC}} = 6,3\text{Hz}$  ;  $\phi\alpha = 7,12$  ;  $\phi\beta = 6,78$  à  $7,07$   
 $^{19}\text{F}$  ppm :  $\text{CF}_2\alpha = -107,4$  ;  $\text{CF}_2\beta = -120,6$  ;  $(\text{CF}_2)_\text{n}\gamma = -122,2$  à  $-123,2$   
 $\text{CF}_2\delta = -126,6$  ;  $\text{CF}_3\omega = -81,4$

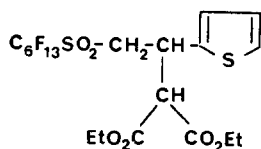


C% 33,79 (34,00)  
 H% 1,37 (1,50)  
 F% 54,03 (53,83)  
 S% 5,27 (5,33)

IR  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu\text{C-H} = 3030$  ;  $\text{SO}_2 = 1365$  ;  $\nu\text{C-F} = 1250$  à  $1100$   
 $^1\text{H}$  ppm : 2 massifs (4 protons) 1,91 et 2,91 ;  $\phi = 7,2$   
 $^{19}\text{F}$  ppm :  $\text{CF}_2\alpha = -112,7$  ;  $\text{CF}_2\beta = -120,7$  ;  $(\text{CF}_2)_\text{n}\gamma = -122,0$  à  $-123,2$  ;  
 $\text{CF}_2\delta = -126,5$  ;  $\text{CF}_3\omega = -81,3$



IR  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu\text{C-H} = 3040$  ;  $\text{SO}_2 : 1365$  ;  
 $\nu\text{C-F} = 1250$  à  $1100$  ;  
 $^1\text{H}$  ppm : 2 massifs : 1,96 et 2,96 ;  
 $\phi = 7,2$  ;  
 $^{19}\text{F}$  ppm :  $\text{CF}_2\alpha = -112,7$  ;  
 $\text{CF}_2\beta = -120,7$  ;  
 $(\text{CF}_2)_\text{n}\gamma = -122,3$  à  $-123,3$   
 $\text{CF}_2\delta = -126,8$  ;  
 $\text{CF}_3\omega = -81,3$

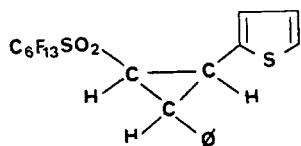


IR  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu\text{C-H} = 2980-2850$  ;  $\text{C=O}$   
 $1680$  ;  $\delta\text{C-H} = 1450$  ;  $\text{SO}_2$   
 $= 1360$  ;  $\nu\text{C-F} = 1250$  à  
 $1100$  ;



$^1\text{H}$  ppm :  $\text{CH}_3$  (2 triplets) 1,16 1,12  
 massif complexe (2  $\text{CH}_2$   
 ester,  $\text{CH}_2\alpha$   $\text{SO}_2$ , et les  
 2 CH) : 3,8 à 4,2 ;  
 3 H (thiophène) 6,8 à  
 7,2 ;

$^{19}\text{F}$  ppm :  $\text{CF}_2\alpha$  = -114,4 ;  $\text{CF}_2\beta$  = -121,1 ;  $(\text{CF}_2)_n\gamma$  = -122,8 à -123,5 ;  
 $\text{CF}_2\delta$  = -127,1 ;  $\text{CF}_3\omega$  = -81,4 ;



C% 30,48 (30,57)

H% 1,96 (2,15)

F% 48,19 (48,43)

S% 12,71 (12,56)

IR  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu\text{C-H}$  = 3000-3020 ;  $\delta\text{C-H}$  = 1445 ;  $\text{SO}_2$  : 1370 ;  $\nu\text{C-F}$  =  
 1250 à 1100 ; pulsation du noyau cyclopropane = 1020 ;

$^1\text{H}$  ppm : 3H cyclopropaniques : 1 pic élargi : 3,48 ; 3H (thio-  
 phène) : 6,68-6,77-6,83 ;  $\emptyset$  : massif 7,2

$^{19}\text{F}$  ppm :  $\text{CF}_2\alpha$  = -112,2 ;  $\text{CF}_2\beta$  = -120,6 ;  $(\text{CF}_2)_n\gamma$  = -122,2 à  
 -123,1 ;  $\text{CF}_2\delta$  = -126,6 ;  $\text{CF}_3\omega$  = -80,4

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.SODOYER, E.ABAD, E.ROUVIER et A.CAMBON, J.Fluorine  
 Chemistry, 22 (1983) 401.
- 2 D.R.MARSHALL, P.J.THOMAS, C.J.M.STIRLING, J.Chem.Soc.Chem.  
 Com., (1975) 940
- 3 M.J.Van Der SLUYS, C.J.M.STIRLING, J.Chem.Soc., Perkin II,  
 (1974) 1268
- 4 C.J.M.STIRLING, Internat.J.Sulfur.Chem.(B), 6, (1971) 277
- 5 J.B.HENDRICKSON, A.GIGA, J.WAREING, J.Am.Chem.Soc., 96 (1974),  
 7
- 6 A.HAAS, V.POPOV, J.Fluorine Chem., 20, (1982) 99