

## ACTION D'ORGANOMAGNESIENS SUR DES SULFURES ET DES SELS DE SULFONIUM ALLYLIQUES CATALYSEE PAR DES SELS CUIVREUX

Y. GENDREAU, J.F. NORMANT et J. VILLIERAS

*Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 9 juillet 1977)

### Summary

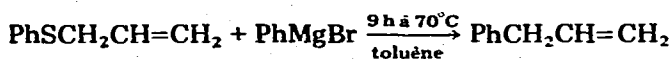
Grignard reagents react with allyl sulphides, in the presence of catalytic amounts of copper(I) salts, giving alkenes. The corresponding sulphonium salts react more rapidly. Allylic rearrangement cannot be completely avoided.

### Résumé

Les organomagnésiens réagissent sur les sulfures allyliques en présence de cuivre(I) pour engendrer des alcènes. Avec les sels de sulfonium allyliques la réaction est plus rapide. On forme ainsi des alcènes avec de bons rendements. La transposition allylique ne peut être totalement évitée.

Nous avons décrit dans une récente publication la préparation d'alcènes par réaction entre des organomagnésiens et des éthers allyliques en présence d'une quantité catalytique de sels cuivreux [1]. Nous nous sommes proposés d'étendre cette réaction à des structures allyliques présentant d'autres hétéroatomes que l'oxygène: en particulier le soufre.

Lüttringhaus a montré que l'attaque non catalysée du sulfure de phényle et d'allyle par un organomagnésien conduisait à un alcène de substitution [2]:



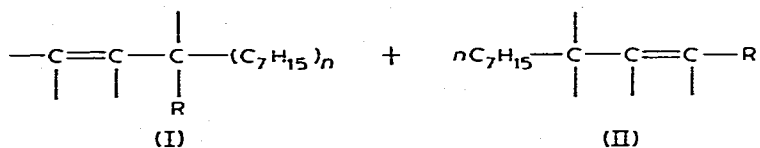
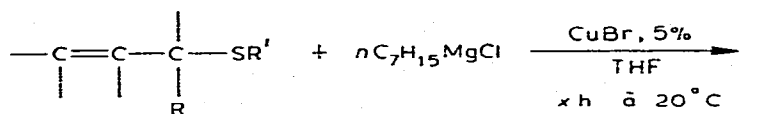
(46%)

Dans ces conditions un thioéther d'alkyle et d'allyle ne réagit pas (l'auteur récupère 90% du produit de départ) [2].

Nous rapportons ici nos résultats: un thioéther allylique réagit sur un organomagnésien en présence de sel cuivreux (5%) ce qui constitue une synthèse d'alcène. Nos essais sont rassemblés dans le Tableau 1.

Le THF semble nécessaire à la réaction, et un solvant plus polaire (HMPT,

TABLEAU I



Essai	Thioéther	Durée (h)	Rdt. (%)
1		5	70
2		120	67
3		120	53
4		48	55 <sup>a</sup>
5		120	20 <sup>c</sup>
6		120	traces
7		120	traces

<sup>a</sup> I/II 3/97 ; II E/II Z 73/27. <sup>b</sup> E/Z 91/9. <sup>c</sup> I/II 81/19 ; II E/II Z 84/16.

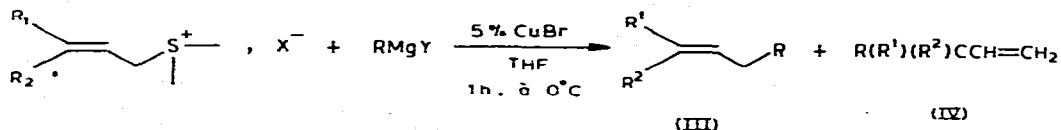
TMEDA) n'améliore pas le rendement de même que l'emploi de stabilisant comme le phosphite d'éthyle (P(OEt)<sub>3</sub>). La substitution s'effectue avec transposition allylique (essais 4 et 5) mais la sélectivité n'est pas totale. Les magnésiens chlorés sont préférables à leurs analogues bromés.

On remarque une plus grande inertie des sulfures d'alkyle et d'allyle, comparés à ceux de phényle et d'allyle, mais la réaction des premiers a lieu. On peut noter une réactivité inférieure ici à celle que nous avons décrite pour les éthers allyliques, qui correspond bien aux caractères nucléofuges comparés de RO et RS, toutefois le groupe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O ne convenait pas alors que le reste C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S est ici nettement meilleur que son analogue aliphatique RS.

Ces résultats encourageants nous ont amenés à considérer le cas des sels de sulfonium allyliques préparés par action d'halogénures allyliques sur le sulfure de diméthyle: dans ce dernier cas, la très faible réactivité des bromures secondaires comparés aux primaires permet de préparer des sels de sulfonium allylique primaires purs à partir du mélange des bromures primaire et secondaire. Nos résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

La réaction devient rapide (en moyenne 1 h à 0°C). Nous avons comparé cette

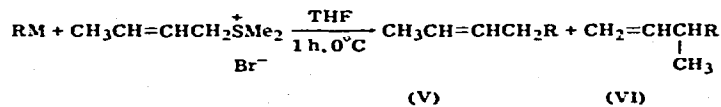
TABLEAU 2



Essai	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>-</sup>	R	Y	Rdt. (%)	Proportions (%)	
							III	IV
1	H	H	I	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Cl	70	—	—
2	CH <sub>3</sub>	H	Br	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Cl	85(a)	80	20
3	CH <sub>3</sub>	H	I	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Cl	45	70	30
4	CH <sub>3</sub>	H	Br	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Br	79	70	30
5	CH <sub>3</sub>	H	Br	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Br	75	30	70
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Br	EtMe <sub>2</sub> C	Cl	76	95	5
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Br	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	73	72	28
8	CH <sub>3</sub>	H	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	80	95	5
9	CH <sub>3</sub>	H	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	91	55	45
10	CH <sub>3</sub>	H	Br	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C≡C	Cl	53	90	10
11	CH <sub>3</sub>	H	Br	CH <sub>2</sub> =CC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br	71	65	35
12	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	50	54	46
13	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub>	Br	45	88 <sup>b</sup>	12 <sup>c</sup>
14	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	CH <sub>2</sub> =C=CH	Br	58	100	0

<sup>a</sup> Dans l'éther seul: Rdt. 67%, III/IV 40/60. <sup>b</sup> III est en fait un mélange de produits: fixation du motif crotyle primaire/secondaire 31/69. <sup>c</sup> IV est en fait un mélange de produits: fixation du motif crotyle primaire/secondaire 87/13.

TABLEAU 3



RM	Rdt. (%) V + VI	Proportions (%) V/VI
HeptMgCl	44 <sup>a</sup>	30/70
HeptCu - MgClBr	34	60/40
Hept <sub>2</sub> CuMgCl	58	73/27
Hept <sub>2</sub> CuLi	70	30/70
HeptMgCl, 5% CuBr	85	80/20

<sup>a</sup> 24 h, à +25°C.

réactivité à celle de l'organomagnésien RMgX non catalysé, à celle de l'organo-cuivreux RCu, MgX et des cuprates lithiens R<sub>2</sub>CuLi et magnésiens R<sub>2</sub>CuMgX (voir Tableau 3).

### Discussion des résultats

On constate un effet catalytique important de cuivre(I): la réaction de l'organomagnésien pur est très lente, et par ailleurs, on note une modification

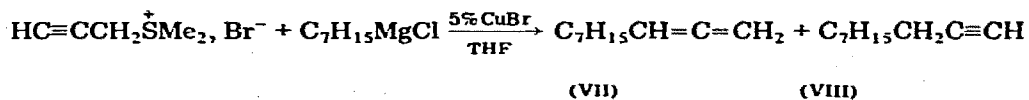
importante du taux de transposition allylique qui est très fortement atténué par la présence de cuivre, mais non nul cependant. L'organocuvreur donne un taux assez voisin avec un plus faible rendement global, le cuprate lithien se comportant comme le magnésien pur quant à la régiosélectivité. L'encombrement su soufre apparaît négligeable.

La comparaison des différents réactifs ne nous permet pas d'envisager que l'intermédiaire réactionnel dans la réaction catalysée est un simple homo- ou hétérocuprate:  $R_2CuMgX$  ou  $RCuX, MgX$ . Il faut noter que la nature des halogènes présents joue un rôle: les bromures de sulfonium sont plus réactifs que les iodures et les magnésiens chlorés plus réactifs que leurs analogues bromés: ce fait pourrait indiquer l'existence d'un intermédiaire du cuivre(III) mieux stabilisé par un anion dur. D'autre part, la libération de diméthylsulfure en quantité stoechiométrique n'inhibe pas le catalyseur ( $CuX/Me_2S$  5/100 en fin de réaction).

Contrairement aux cas des thioéthers vus précédemment la réaction catalytique peut être effectuée avec des organomagnésiens secondaires, tertiaires, acétyléniques, vinyliques, aromatiques, allyliques, les magnésiens tertiaires aromatiques donnent le plus faible taux de transposition.

La réaction peut être effectuée dans l'éther, mais avec une faible régiosélectivité et un moindre rendement.

Enfin, signalons l'excellente réactivité du sel de sulfonium propargylique dont l'attaque n'est pas régiosélective.



Rapport VII/VIII 55/45, rendement 93%.

## Conclusion

Les sulfures d'alkyle et d'allyle réagissent modérément sur les organomagnésiens en présence de cuivre(I). La réaction sur les sels de sulfonium correspondant permet une substitution nucléophile aisée accompagnée de peu de transposition allylique. Divers Grignards  $RMgX$  ( $R =$  phényl, vinyle, alcynyle) qui ne réagissent pas sur les éthers d'allyle se montrent très efficaces ici.

## Partie expérimentale

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer 157 G; les spectres de résonance magnétique nucléaire sur un appareil Jeol MH 100 (solvant  $CCl_4$ ), les déplacements chimiques sont exprimés en millièmes par rapport au TMS.

### (1) Action d'un magnésien sur un sulfure allylique:

Les sulfures allyliques sont préparés par action d'alkyle ou aryle thiolate de sodium sur le chlorure allylique correspondant [3]. Les produits sont distillés et leur pureté est vérifiée par CPV, (colonne SE 30, de 2 m en verre) et par RMN.

**Mode opératoire général.** A une solution de 15 mmol de bromure cuivreux et de 30 mmol de sulfure allylique dans 50 ml de THF, on ajoute 90 mmol de solution magnésienne dosée, à  $-30^{\circ}\text{C}$ . La température est maintenue 15 min, puis élevée doucement jusqu'à  $+20^{\circ}\text{C}$ . On suit l'évolution de la réaction par CPV (La durée de l'opération peut varier de 2 à 120 h). On hydrolyse par 50 ml de solution saturée de chlorure d'ammonium et on extrait la phase aqueuse trois fois par 50 ml de pentane. Les produits sont distillés. Nous avons comparé les produits obtenus à des échantillons déjà préparés par une autre voie [6].

Le rendement et la proportion des isomères I et II sont calculées par RMN et CPV.

### (2) Préparation des sels de sulfonium allylique

On prépare le bromure d'allyl- ou de crotyl-sulfonium selon la méthode de Trost [4] dans laquelle nous avons remplacé l'éther par le THF, plus polaire:

0.5 mol de bromure d'allyle ou de crotyle sont ajoutés à 0.5 mol de sulfure de diméthyle dans 50 ml de THF. On laisse sous agitation magnétique 24 h et on filtre sous azote. On sèche le sel sous vide dans un dessiccateur chauffant (rdt. 80%).

On prépare l'iodure d'allyle ou de crotylsulfonium selon la méthode précédente, mais il faut refroidir le milieu à  $0^{\circ}\text{C}$  (bain d'eau glacée) et la réaction est beaucoup plus rapide (2 à 3 h).

Nous avons préparé les iodures de sulfonium allyliques par une autre voie: on mélange 0.5 mol de sulfure de méthyle et d'allyle et 0.5 mol d'iodure de méthyle dans 50 ml de THF, 2 à 3 jours, on filtre sous azote (Rdt. 69%).

### (3) Description des produits obtenus

**Bromure de crotyldiméthylsulfonium.** F  $92^{\circ}\text{C}$ . RMN ( $\delta$ , ppm; DMSO, TMPS): 6.3 (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ ); 5.7 (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}$ ); 4.02 (d, 2H,  $\text{CH}_2-\text{S}$ ); 1.88 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.8 (s, 5H,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ).

**Bromure de cinnamyl diméthylsulfonium.** F  $90^{\circ}\text{C}$ . RMN ( $\delta$ , ppm; DMSO, TMPS): 7.6 (m, 5H, Ph); 7.18 (m, 1H,  $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}$ ); 6.58 (m, 1H,  $\text{PhC}=\text{CH}$ ); 4.65 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ).

**Bromure de propargyl diméthyl sulfonium (V).** F  $119^{\circ}\text{C}$ . RMN ( $\delta$ , ppm; DMSO, TMPS): 5.4 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 4.6 (t, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ).

**Iodure d'éthyl-3 heptène-2 yl-diméthylsulfonium.** F.  $220^{\circ}\text{C}$ . RMN ( $\delta$ , ppm; DMSO, TMPS): 5.8 (t, 1H,  $\text{C}=\text{CH}$ ); 4.58 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ).

### (4) Action d'un organomagnésien sur un sel de sulfonium allylique en présence de 5% de bromure cuivreux.

**Mode opératoire général.** On agite 0.02 mol de sel de sulfonium et  $10^{-3}$  mol de CuBr dans 50 ml de THF pendant 5 minutes. On ajoute ensuite la solution dosée d'organomagnésien dans le THF (0.025 mol) goutte à goutte à  $-30^{\circ}\text{C}$ . On abandonne la solution à  $-30^{\circ}\text{C}$  pendant 15 min, puis on laisse remonter la température doucement jusqu'à température ambiante. A  $0^{\circ}\text{C}$  un test de Gilman est effectué et est généralement négatif. On hydrolyse alors par une solution de chlorure d'ammonium saturée (50 ml) et on extrait la phase aqueuse trois fois avec 50 ml d'hexane. On sèche la phase organique sur sulfate de magnésium. Les produits sont isolés par distillation identifiés par CPV, IR et RMN.

*Description des produits.* Les produits obtenus dans les essais 1, 2, 3, 4, 12 et 13 ont été comparés à des échantillons déjà préparés par une autre voie [6].

Essai 5: Butène-2 yl cyclohexane: Eb. 68°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.48 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}$ ); IR: 965  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$  *trans*).

Butène-1 yl-3 cyclohexane: Eb. 68°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.80 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$ ); 5.05 (m, 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ); IR: 910, 990  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ).

Essai 6: Phényl-1 diméthyl-4,4-hexène-1: Eb. 122°C/11 mmHg,  $n_D^{20}$  1.5139. RMN ( $\delta$ , ppm) 7.30 (m, 5H, Ph); 6.35 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 2.1 (d, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2$ ); IR: 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$  *trans*).

Essai 7: Phényl-1 heptène-1: Eb. 125°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 6.38 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 2.20 (m, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2$ ); IR: 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$  *trans*); 710, 740  $\text{cm}^{-1}$  (Ph).

Essai 7: Phényl-3 heptène-1; Eb. 120°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 6.00 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$ ); 5.05 (m, 2H,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ); 3.2 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$ ); IR: 910, 990  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ).

Essai 8: Phényl-1 butène-2: Eb. 72°C/11 mmHg,  $n_D^{20}$  1.508. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.58 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 3.32 (t, 2H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 1.70 (d, 3H,  $\text{CH}_3-$ ); IR: 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$  *trans*); 700, 740  $\text{cm}^{-1}$  (Ph).

Essai 9: Phényl-1 pentène-3; Eb. 76°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.52 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 1.70 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$  *trans*); 700, 740  $\text{cm}^{-1}$  (Ph);

Phényl-4 méthyl-3 butène-1: Eb. 76°C/11 mmHg RMN ( $\delta$ , ppm) 5.85 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ); 5.00 (m, 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 1.02 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 910, 990  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ); 700, 740  $\text{cm}^{-1}$  (Ph).

Essai 10: Décène-2 yne-5: Eb. 71°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.55 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 2.90 (m, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ); 2.20 (m, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2-$ ); 1.75 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$ ). L'autre isomère ( $S_N2'$ ) est peu visible en RMN ( $\leq 10\%$ ).

Essai 11: Octyl-2 hexadiène-1,4: Eb. 112°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.52 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 4.78 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ); 1.72 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH})$ ); 890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2=\text{C})$ ).

Octyl-2 methyl-3 pentadiène-1,4: Eb. 112°C/11 mmHg. RMN  $\delta$  (ppm) 5.75 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{C}$ ); 5.0 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{C}-$ ); 4.78 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ); 1.15 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR: 910, 990  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ); 890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2=\text{C})$ ).

Essai 14: Ethyl-6 decatriène-1,2,5 E: Eb. 95°C/11 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.02 (m, 1H,  $=\text{C}=\text{CH}$ ); 5.15 (t, 1H,  $=\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}=\text{}$ ); 4.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2=$ ); 2.70 (m, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ), IR: 1950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ ), 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2=)$ ).

(5) Action de  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{MgCl}$  sur  $\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{Me}}{\underset{|}{\text{S}}}-\text{Me}, \text{Br}^-$

Décadiène-1,2: Eb. 76°C/40 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 5.10 (m, 1H,  $-\text{HC}=\text{C}=\text{}$ ); 4.6 (m, 2H,  $=\text{C}=\text{CH}_2$ ); IR: 1960  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ ); 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(=\text{CH}_2)$ ).

Decyne-1: Eb. 79°C/40 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm) 1.8 (t, 1H,  $\equiv\text{CH}$ ); IR: 3310  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\equiv\text{CH})$ ).

#### Remerciements

Nous remercions le CNRS et la DGRST (Contrat No. 76-7-0348) pour leur aide financière.

## Bibliographie

- 1 A. Commerçon, M. Bourgain, M. Delaumeny, J.F. Normant et J. Villieras, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3837.
- 2 A. Lüttringhaus, G. Wagner, V. Sääf, E. Sucker et G. Borth, *Ann.*, 557 (1945) 46.
- 3 W. Ando, S. Kondo, K. Nakayama, K. Ichibori, H. Kohoda, H. Yamato, I. Imai, S. Nakaido et T. Migita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3870.
- 4 R.W. LaRochelle, B.M. Trost et L. Krepski, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1126.
- 5 P.D. Howes et C.J.M. Stirling, *Organic Syntheses*, 53 (1973) 1.
- 6 A. Commerçon, Thèse Paris, Juin 1976.