

Preliminary communication

TRANSFORMATION DES DIENES CONJUGUES EN SULFONES ALLYLIQUES

MARC JULIA, MAURICE NEL et LUCIEN SAUSSINE

Laboratoire de Chimie, E.N.S., 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 25 juillet 1979)

Summary

The reaction of dienes with arenesulphinic acids or sodium arenesulphinates in acetic acid in the presence of palladium catalysts gives high yields of allylic sulphones containing large proportions of (sometimes exclusively) the more substituted isomer.

L'utilité en synthèse des sulfones, en particulier allyliques [1], conduit à rechercher de nouvelles voies d'accès. On les obtient en général par action d'alcools allyliques en milieu acide ou d'halogénures allyliques sur des sulfinates alcalins. Les halogénures allyliques sont souvent obtenus eux-mêmes à partir des diènes conjugués et d'autre part leur préparation, leur stabilité et leur réactivité laissent à désirer et présentent des inconvénients.

Nous avons constaté qu'en présence de catalyseurs au palladium, les diènes conjugués (butadiène, isoprène, myrcène, pipérylène, etc.) réagissent efficacement dans le THF avec les acides arènesulfiniques pour donner des sulfones allyliques avec des rendements souvent très élevés.

Les premiers essais de réaction entre le butadiène et l'acide benzènesulfinique ont conduit à un mélange des deux sulfones butényliques isomères avec un rendement pratiquement quantitatif.

Les résultats obtenus avec quelques diènes sont rassemblés dans le Tableau 1. La formation prépondérante des isomères les plus substitués est à noter. Dans toutes ces réactions, il se forme aussi l'arylallylsulfone correspondante (1–2%). Ce résultat était d'autant plus curieux que dans d'autres conditions des résultats très différents ont été obtenus.

En présence de PdCl_2 dans l'acide acétique, les alkylsulfinates alcalins donnent [2a] stoechiométriquement des complexes π -allyl palladiens résultant de l'addition du groupe sulfonyle. Les arylsulfinates par contre donnent des complexes analogues, mais résultants de la fixation du groupe aryle. Sur des diènes non conjugués, l'arylpalladation d'une des doubles liaisons a été observée

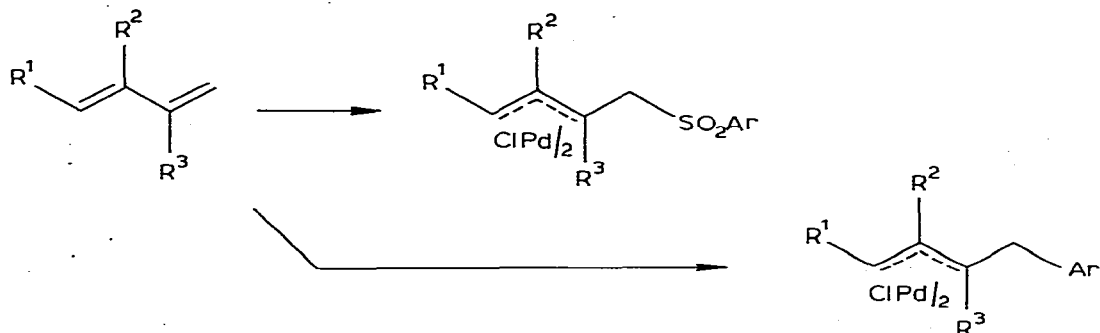
TABLEAU I

REACTION DE ArSO_2H (10 mmol) AVEC ArSO_2Na (0,5 mmol), DIENE (10 mmol), DI- π -ALLYLPALLADIUM CHLORURE (0,1 mmol) ET TRIPHENYLPHOSPHINE (1 mmol) DANS LE THF (10 ml), 18 h à 45°C

| R^1 | R^2 | R^1R^2 | Ar | R^1R^2 | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ar})-\text{CH}=\text{CH}_2$ | R^1R^2 | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ar})-\text{CH}=\text{CH}_2$ | R^1R^2 | $\text{HC}=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ar})\text{CH}=\text{CH}_2$ | Rdt. (%) | F (°C) | Rdt. (%) | F (°C) | Rdt. (%) |
|--------------|---|------------------------|--------------------|------------------------|---|------------------------|---|------------------------|---|----------|--------|----------|--------|----------|
| H | H | Butadiène | Ph | Ia | 76 | IIa (E) | 19 | | | | | | | |
| H | H | Butadiène | p-Tol ^c | Ib | 30 | IIa (E) | 12 | | | | 52 | | | |
| H | Me | Isoprène | Ph | IIIa | 96 | O | | | | | | | | |
| H | Me | Isoprène | p-Tol ^b | IIIb | 93 | IVb | 5 | | | | 80-81 | | | |
| H | Me, C=CHCH ₂ CH ₃ | Myrcène ^a | p-Tol | Vb | 65 | VIIb (Z) | 3 | | | | 44 | | | |
| Me | H | Pipéryène | p-Tol | IXb | 15 | VIIb (E) | 10 | | | | 50 | | | VIIb 70 |

^a 18 h à 60°C. ^b La même réaction sans sulfinate de sodium donne les mêmes résultats. ^c La même réaction sans sulfinate de sodium restitue l'acide Inchangé.

[2b, d]. Les sulfinate alcalins exercent un effet catalytique sur la dimérisation du butadiène en présence d'alcools [2c] et de chlorure de palladium.



Nous avons constaté que les π -allyl palladiens sans phosphines sont inactifs. Dans la formation de IIIb/IVb, une proportion de 10 phosphines par palladium est suffisante (Tableau 2). Le chlorure de palladium même en présence de phosphines est inactif. Par contre le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) additionné d'une molécule supplémentaire de triphénylphosphine par atome de palladium est aussi actif pour la même quantité de métal que les π -allyl palladiens.

Les acides sulfiniques peuvent être remplacés par leurs sels alcalins, plus stables, additionnés d'acide acétique ou formique*.

TABLEAU 2

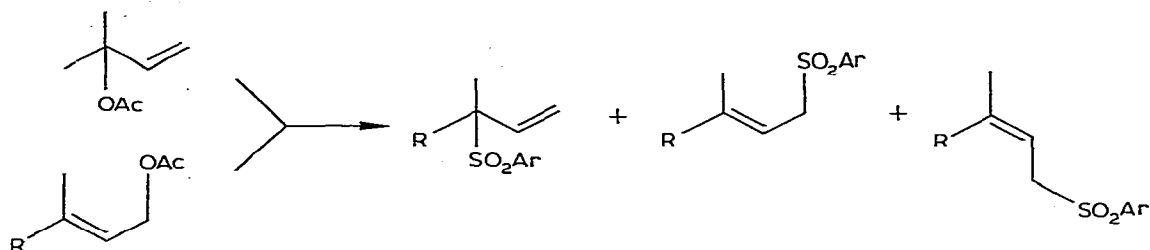
| | | | | |
|--|---|-----------|-----------|-----------|
| mol de TPP/mol de di- π -allyl palladien | 0 | 2 | 4 | 10 |
| Rdt. (%) (proportion IIIb/IVb formés) | 0 | 19 (97/3) | 49 (97/3) | 90 (92/8) |

La réaction du *p*-toluènesulfinate de sodium (0.4 mmol) sur le diméthyl-1,1 bis- π -allylpalladium chlorure préparé par la technique de Sakakibara [7] *: (0.1 mmol) en présence de triphénylphosphine (1 mmol) dans le THF (30 min, 25°C) a fourni les sulfones IIIb (96%) et IVb (4%). Il est remarquable qu'ici encore la substitution se fasse uniquement sur le sommet tertiaire, comme celle des ions hydrures [3]. De tels π -allyl palladiens qui seraient formés par addition d'un hydruure de palladium sur l'isoprène [4] pourraient être des intermédiaires.

D'autre part on sait que des acétates allyliques peuvent alkyler certains nucléophiles en présence de palladium(0) et d'un excès de phosphines [5]. La réaction d'arènesulfinate alcalins sur les acétates de linalyle ou de géranyle en

**p*-Toluène sulfinate de sodium (10 mmol), isoprène (10 mmol), acide acétique (10 mmol), di- π -allylpalladium chlorure (0.1 mmol), triphénylphosphine (1 mmol) dans 20 ml de THF à 25°C sous argon 18 h donnent: 38% de IIIb et 3% de IVb.

*Le spectre RMN et le point de fusion sont en accord avec [8].



présence de Pd^0 (TPP)₄ dans le THF à 60°C a donné le même mélange des sulfones de linalyle (Vb) 10%, de géranyle VIb (*E*), 60% et de néryle VIb (*Z*) 20%*.

Les structures ont été établies par comparaison avec des échantillons préparés par les méthodes classiques. Vb et IIIb ont été identifiés à des échantillons aimablement fournis par le Professeur Gaudemer [6].

Nous remercions Madame Brodski pour sa collaboration technique très précieuse.

Bibliographie

- 1 Pour une revue, voir P.D. Magnus, *Tetrahedron (Report)*, 33 (1977) 2019.
- 2a Y. Tamaru, M. Kagotani et Z. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 367.
- 2b Y. Tamaru et Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4527.
- 2c Y. Tamaru, M. Kagotani, R. Suzuki et Z. Yoshida, *Chem. Lett.*, (1978) 1329.
- 2d Y. Tamaru et Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1189.
- 3 J. Tsuji et T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.*, (1979) et ref. citées.
- 4a D.J. Mabbott et P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) C34.
- 4b J. Tsuji et M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50 (1977) 553.
- 5 B.M. Trost et T.R. Verhoeven, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3435 et réf. citées.
- 6 A.E. Crease, B.D. Gupta, M.D. Johnson, E. Bialkowska, K.N.V. Duong et A. Gaudemer, sous presse.
- 7 M. Sakakibara, Y. Takahasashi, S. Sakai et Y. Ishii, *Chem. Commun.*, (1969) 396.
- 8 J. Powell et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., A* (1967) 1839; R. Hüttel et M. MacNiff, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1789.

*Les sulfones sont dosées par CPV: SE 30, 2.5%, 3 m sur Anachrom SD 70-80 mesh à 190°C pour IIIb et IVb; à 210°C pour Vb et VIb (*E* et *Z*) et avec 5 ml N₂/min.