

INSERTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX DANS LA LIAISON CARBONE—CUIVRE

G. CAHIEZ, D. BERNARD, J.F. NORMANT et J. VILLIERAS

Laboratoires de Chimie des Organoéléments et de Synthèse Organique, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 3 avril 1976)

Summary

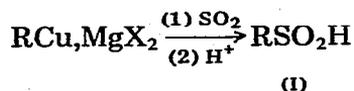
Alkylcopper reagents add sulfur dioxide at -40°C and high yields of sulfinic acid are obtained. Copper sulfinates are easily oxidized by bromine to the corresponding sulfonyl bromides.

Résumé

Les organocuireux additionnent l'anhydride sulfureux dès -40°C et conduisent aux acides sulfiniques avec de bons rendements. Les sulfinates cuivreux sont aisément transformés en bromures de sulfonyle par le brome.

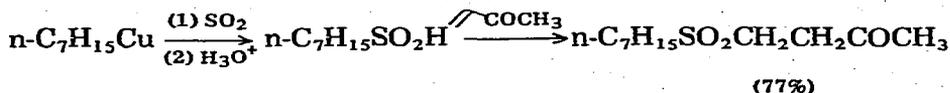
L'insertion de l'anhydride sulfureux dans les liaisons σ métal de transition—carbone a fait l'objet d'une revue récente [1]. Toutefois, l'action de ce réactif sur les liaisons C—Cu n'est pas décrite à notre connaissance.

Contrairement à l'action de l'anhydride carbonique sur les dérivés organocuireux qui nécessite [2] l'emploi de HMPT, et de phosphite d'éthyle en quantité catalytique, la sulfination a lieu directement dans l'éther. L'organocuireux a été préparé à partir du magnésien ou du lithien correspondant ou par addition de RCu, MgX_2 sur un alcyne pour les dérivés vinyliques [3]. L'introduction de SO_2 à -40°C provoque un net échauffement, le milieu évolue instantanément à cette température, puis de nouveau à $+5^{\circ}$, $+10^{\circ}\text{C}$. Hormis l'acide phénylsulfinique tous les acides sont obtenus bruts sous forme d'huile difficilement purifiable [4] caractérisée par spectroscopie IR et RMN.

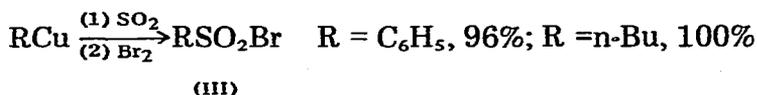


I, rdt. brut (%) pour R = n-C₇H₁₅, 100; R = n-C₄H₉, 100; R = cyclo-C₆H₁₁, 100; R = C₆H₅, 76; R = C₄H₉(C₇H₁₅)C=CH, 100; R = C₄H₉(C₂H₅)C=CH, 70.

Le sulfinate cuivreux ne donne pas d'addition 1,4 sur les énones, on sait par contre que l'acide sulfinique libre s'additionne rapidement sur ces dérivés [4].



L'oxydation par l'air du complexe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cu}\cdot 2\text{PPh}_3$ en sulfonate a été décrite [5]. Les sulfinates cuivreux se sont avérés inertes vis à vis de divers dérivés halogénés (bromure d'allyle, iodure de méthyle etc.) toutefois ils réagissent dès -30°C sur le brome (et non l'iode) pour engendrer les bromures de sulfonyle correspondants:



En conclusion, la sulfination des dérivés organocuireux permet un accès aisé aux acides sulfiniques et sulfoniques. On sait que la réaction analogue à partir d'organolithiens ou magnésiens [4] engendre assez fréquemment des réactions d'oxydoréduction parasites*.

Partie expérimentale

Mode opératoire général. 0.05 mole de l'organocuireux préparé sous azote à partir de RMgBr (0.05 M) et 0.055 mole de CuBr dans 100 ml d'éther est refroidi à -40°C . SO_2 est introduit gazeux par l'extrémité du réfrigérant avec un bulle à bulle rapide. Lorsque deux équivalents de gaz ont été introduits, le bain réfrigérant est retiré et le milieu (suspension brune) évolue en suspension blanche à $+5^\circ$, $+10^\circ\text{C}$. Après 30 min à cette température on applique le vide de la trompe à eau pour dégazer l'excès de SO_2 et on hydrolyse avec 50 ml d' HCl 5 N à 0°C et extrait 4 fois avec 30 ml d'éther. La phase organique est lavée (solution saturée de NaCl , séchée (MgSO_4) et les solvants éliminés à l'évaporateur rotatif. L'huile résiduelle est l'acide pur à la précision de la spectroscopie RMN (appareil Jeol MH 100 δ en ppm, référence interne TMS, solvant CCl_4).

L'acide n-heptane sulfinique, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_2\text{H}$ obtenu 8.2 g (quantitatif)



RMN: H_a 0.94 (t, 3H); H_b 1.37 (m, 8H); H_c 1.70 (m, 2H); H_d 1.84 (t, 2H); H_e 11.35 (s, 1H).

IR: 1070 cm^{-1} .

Dérivé d'addition sur la penten-3 one-2: $\overset{\text{a}}{\text{CH}_3}(\overset{\text{b}}{\text{CH}_2})_4\overset{\text{c}}{\text{CH}_2}\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}\overset{\text{e}}{\text{SO}_2}\overset{\text{f}}{\text{CH}_2}\overset{\text{g}}{\text{CH}_2}\overset{\text{h}}{\text{CO}}\overset{\text{i}}{\text{CH}_3}$. F 70°C (pentane éthanol 9/1), Rdt. 77%, masse M^+ (m/e 235).

RMN: H_a 0.88 (t, 3H); H_b 1.33 (m, 8H); H_c 1.76 (m, 2H); H_g 2.19 (s, 3H); $\text{H}_{d,e,f}$ 3.15–3.28 (m, 6H); en présence de 30% de chloro-1 naphthalène: H_f 4.38 (m, 2H); H_{e+d} 4.11 (m, 4H).

* Il est recommandé de travailler sous une bonne hotte, les acides sulfiniques ont provoqué des malaises à l'un de nous.

IR: 1720, 1320, 1130 cm^{-1} .

Acide n-butane sulfinique, brut rendement quantitatif, huile $\text{CH}_3^{\text{a}}\text{CH}_2^{\text{b}}\text{CH}_2^{\text{c}}\text{CH}_2^{\text{d}}\text{SO}_2\text{H}^{\text{e}}$.

RMN: H_a 0.98 (t, 3H); $\text{H}_{b,c}$ 1.60 (m, 4H); H_d 2.78 (m, 2H); H_e 8.60 (1H).

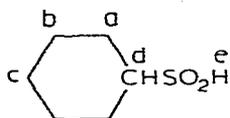
IR: 1055, 1085 cm^{-1} .

Caractérisé par addition sur la benzalacétone $\text{CH}_3^{\text{a}}\text{CH}_2^{\text{b}}\text{CH}_2^{\text{c}}\text{CH}_2^{\text{d}}\text{SO}_2\text{CH}^{\text{e}}(\text{Ph})\text{CH}_2^{\text{g}}\text{COCH}_3^{\text{h}}$. F 67–69°C (hexane), Rdt. 65%, masse M^+ (m/e 268).

RMN: H_a 0.84 (t, 3H); H_b 1.30 (m, 2H); H_c 1.63 (m, 2H); H_d 2.58 (t, 2H); H_e 4.64 (d.d, 1H); H_g système ABM avec H_e centré à 3.30. J_{AB} 18 Hz; J_{AM} 4 Hz, J_{BM} 9 Hz; H_h 2.05 (s, 1H).

IR (nujol): 1725–1732, 1315, 1132 cm^{-1} .

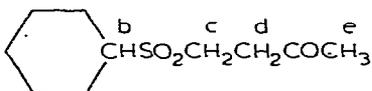
Acide cyclohexane sulfinique, brut rendement quantitatif-huile



RMN: $\text{H}_{a,b,c}$ 1.2 à 2 (m, 10H); H_d 2.48 (m, 1H); H_e 10.50 (s, 1H).

IR (pur): 1070 cm^{-1} .

Caractérisé par addition sur la penten-3 one-2:

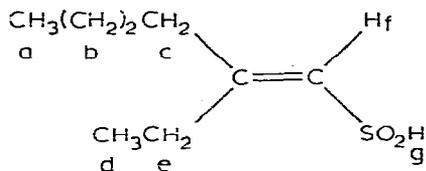


Rdt 75%; F 85–86°C (éther), masse M^+ (m/e 219).

RMN: H_a 1.2 à 2.2 (m, 10H); $\text{H}_{b,c,d}$ 2.8 à 3.1 (m, 5H); H_e 2.2 (s, 3H) (le chloronaphtalène permet de séparer H_c et H_d).

IR (nujol): 1730–1125 cm^{-1} .

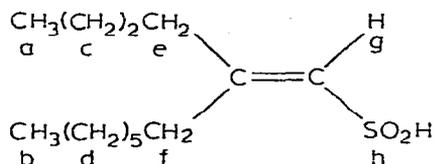
Acide éthyl-2 hexen-1 sulfinique (*E*) (rendement brut 70%) préparé par addition de l'éthylcuivre sur l'hexyne selon [3] et même mode opératoire avec la solution du vinylcuivre:



RMN: H_a 0.95 (t, 3H); H_d 1.10 (t, 3H); H_b 1.30 (m, 4H); H_c 2.15 (t, 2H); H_e 2.40 (q, 2H); H_f 6.12 (s, 1H); H_g 9.30 (s, 1H).

IR: 1065 cm^{-1} .

Acide butyl-3 nonen-1 sulfinique (*Z*) rendement brut quantitatif, huile



RMN: H_{a,b} 0.92 (d de t, 6H); H_{c,d} 1.27 (m, 14H); H_e 2.08 (m, 2H); H_f 2.28 (m, 2H); H_g 6.10 (s, 1H); H_h 10.46 (s, 1H).

IR: 1060 cm⁻¹.

Nous n'avons pu obtenir aucun dérivé cristallin à partir de ces acides vinyl-sulfiniques.

Acide phényl sulfinique, rendement 76.5%, F 83–84°C (litt. [6] F 81–83°C).

RMN: H 7.36 (m, 5H); 6.60 (s, 1H, SO₂H).

Bromures de sulfonyle. Selon le mode opératoire précédent, au lieu d'hydrolyser, on refroidit la suspension de sulfinat cuivreux à -35°C et on ajoute en maintenant cette température 2 équivalents de brome pur. La suspension noire est agitée 1 h jusqu'à 25°C et hydrolysée à 0°C par HCl 5 N. La couche aqueuse est extraite 2 fois par 50 ml d'hexane, la phase organique lavée (solution saturée de NH₄Cl) et séchée (MgSO₄). Les solvants éliminés sous vide laissent une huile qui n'a pu être distillée que dans le cas du bromure de phényl sulfonyle C₆H₅SO₂Br, rdt. 96%, Eb. 83–84°C/0.5 mmHg, n_D²² 1.590.

RMN: 2 massifs à 7.49 et 7.96 ppm (rapport 3/2).

Bromure de butane sulfonyle, rendement quantitatif, huile.

RMN: CH₃^aCH₂^bCH₂^cCH₂^dSO₂Br. H_a 1.04 (t, 3H); H_b 1.54 (m, 2H); H_c 1.98 (m, 2H); H_d 3.74 (t, 2H).

IR: 1370–1160 cm⁻¹.

Anilide obtenu sous forme d'huile, rendement 78%, masse M⁺ (m/e 213)

CH₃^aCH₂^bCH₂^cCH₂^dSO₂NHC₆H₅^f.

RMN: H_a 0.81 (t, 3H); H_b 1.29 (m, 2H); H_c 1.75 (m, 2H); H_d 3.05 (t, 2H); H_e 7.61 (m, 1H); H_f 7.20 (m, 5H).

Remerciements

Nous remercions le CNRS (L.A.239) et la DGRST (Contrat 76-7-0348) pour leur aide financière.

Références

- 1 A. Wojcicki, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 31.
- 2 G. Cahiez, J.F. Normant et D. Bernard, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 463.
- 3 J.F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2383.
- 4 Revue: C.J.M. Stirling, *Int. J. Sulfur. Chem.*, B, 6 (1971) 277.
- 5 J. Bailey et M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) C24.
- 6 D. Barnard, *J. Chem. Soc. C*, (1957) 4673.