

## SYNTHESES A L'AIDE DE SULFONES

### XXIII \*. SUR LA SELECTIVITE DE LA SYNTHÈSE DES SULFONES ALLYLIQUES

MARC JULIA \*, MAURICE NEL, ANNE RIGHINI et DANIEL UGUEN

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

(Reçu le 16 mars 1982)

#### Summary

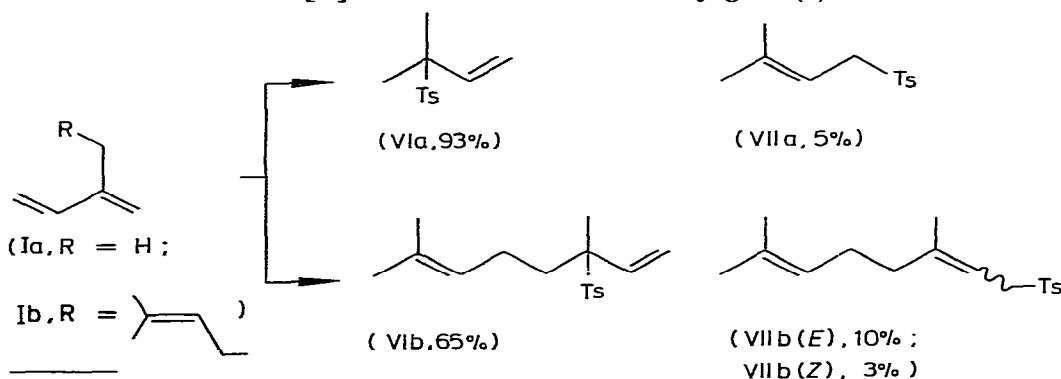
The role of the palladium ligands on the yield and regioselectivity of the reaction of conjugated dienes with arenesulphonic acids (or of allylic acetates with sodium arenesulphinates) has been investigated. Arenesulphonic acids catalyse the isomerisation of allylic sulphones.

#### Résumé

On a étudié l'influence des ligands du palladium sur l'efficacité et la régio-sélectivité de la réaction des diènes conjugués avec les acides arenesulfiniques et des acétates allyliques avec les arenesulfinates de sodium.

Les acides arenesulfiniques catalysent l'isomérisation 1,3 des sulfones allyliques.

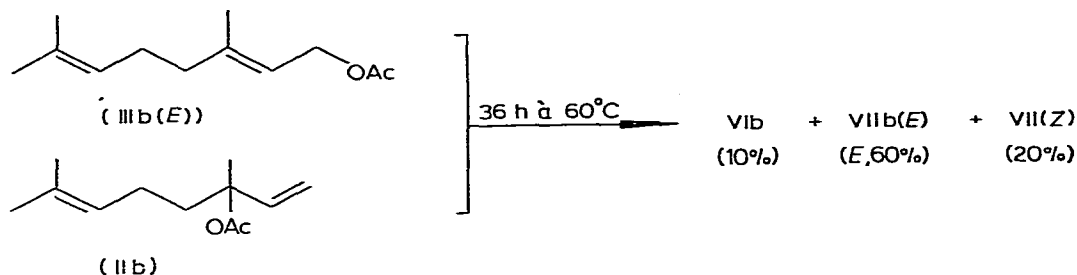
Nous avons décrit [1] la réaction de diènes conjugués (I) avec des acides arène-



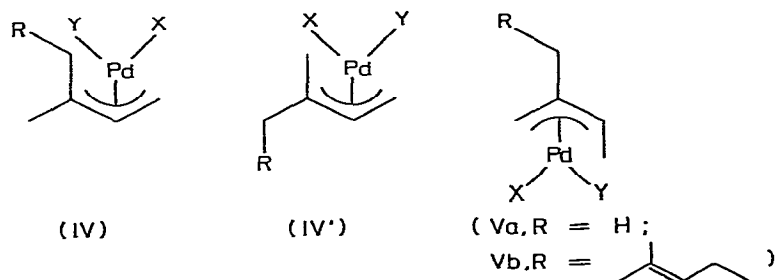
\* Pour partie XXII voir réf. 10.

sulfoniques qui donne des allyl sulfones (Ts = *p*-toluène sulfinate) en présence de complexes du palladium.

Nous avons aussi signalé que les acétates allyliques donnaient une réaction analogue avec les arènes sulfonates de sodium.



L'analogie de ces résultats faisait supposer des intermédiaires communs, complexes  $\pi$ -allyliques du palladium(IV).



Nous avons depuis poursuivi l'étude de cette réaction et de ses applications. Kotake et coll. [2] viennent de faire connaître que dans la transformation des acétates en sulfones la sélectivité en faveur de l'isomère tertiaire est plus grande à plus basse température et que les sulfones tertiaires sont isomérisées en primaires par le tétrakis(triphénylphosphine)palladium, Pd(TPP)<sub>4</sub>. Ceci nous incite à publier dès maintenant certains résultats que nous avons obtenus depuis notre publication préliminaire.

## I. Dans la substitution des acétates allyliques

(a) Nous pouvons confirmer que la sélectivité en faveur des sulfones tertiaires augmente quand la réaction est effectuée dans des conditions plus douces (Tableau 1).

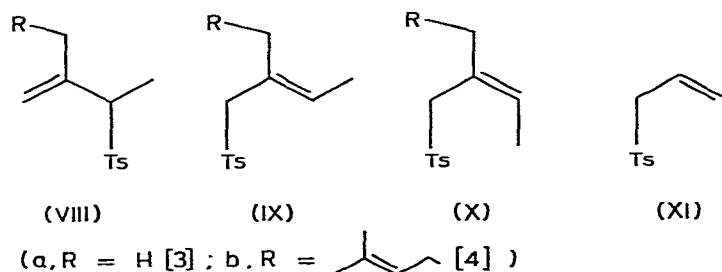


TABLEAU 1

LES ACETATES EN C<sub>10</sub> (10 mmol) SONT TRAITÉS PAR LE *p*-TOLUÈNE SULFINATE DE SODIUM (TsNa) (10 mmol) EN PRÉSENCE DE COMPLEXE PALLADIÉ 65 h A 15°C DANS 20 ml DE THF

Acétate	Complexe (mmol de Pd)	Ligand (mmol)	Rdt, en sulfones (%)	Proportions ramenées à 100% (rendement)					
				Vib	VIIb(E)	VIIIb(Z)	VIIIb	IXb	Xb
IIb <sup>a</sup>	Pd(TPP) <sub>4</sub> (0,4)	TPP (1)	90	11(10)	67(60)	22(20)	0	0	0
IIb	Pd(TPP) <sub>4</sub> (0,2)	TPP (0,2)	90	68(61)	24(22)	9(8)	0	0	0
IIIb(E)	Pd(TPP) <sub>4</sub> (0,2)	TPP (0,2)	11	84(9)	15(2)	0	1	0	0
IIIb(Z)	Pd(TPP) <sub>4</sub> (0,2)	TPP (0,2)	20	72(14)	1	8(2)	13(2,5)	6(1,5)	
IIb	$\pi$ -Allyl- PdCl (0,2)	TPP (1)	91	86(78)	9(8)	5(5)	0	0	0
IIb	Pd(DBA) <sub>2</sub> (0,2)	P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> (1)	77	71(55)	20(15)	9(7)	0	0	0

<sup>a</sup> 36 h à 65°C. DBA = dibenzylidène acétoène. TPP = triphényl phosphine. P(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> = trisopropylphosphite.

TABLEAU 2

L'ACETATE DE 1,1-DIMETHYLALLYL (10 mmol) EST TRAITÉ PAR (10 mmol) DE *p*-TOLUÈNE SULFINATE DE SODIUM ET LE PALLADIUM 65 h À 19°C DANS 20 ml DE THF

Complexe (mmol de Pd)	Ligand <sup>a</sup> (mmol)	Rendement en sulfones (%)	Proportions ramenées à 100% (rendement)					
			VIa	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XI
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	TPP (1)	82	95(78)	3	0	0	0	2
		72 <sup>b</sup>	85(61)	13(9)	0	0	0	2
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	ToTP (1)	16	68(11)	21(3.5)	0	0	0	11(2)
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	P(OMe) <sub>3</sub> (1)	62	87(54)	10(6)	0	0	0	3(2)
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> (1)	89	82(72)	17(15)	0	0	0	2
$\pi$ -Alkyl-PdCl (0.2)	P(OPh) <sub>3</sub> (1)	77	76(59)	22(17)	0	0	0	2
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	anhydride maléique [9] (0.4)	3.5	60(2)	10(0.5)				30(1)
		60 <sup>c</sup>	80(48)	19(11)	0	0	0	2(1)
Pd(DBA) <sub>2</sub> (0.1)	DPPE (0.1)	90	90(81)	10(9)	0	0	0	0
Pd(DBA) <sub>2</sub> (0.1)	P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> (0.5)	93	91(85)	9(8)	0	0	0	0

<sup>a</sup> P(OMe)<sub>3</sub> = triméthylphosphite, ToTP = tri-*o*-tolylphosphine; P(OPh)<sub>3</sub> = triphénylphosphite, DPPE = bis-1,2(diphénylphosphino)éthane. <sup>b</sup> 18 h à 40°C. <sup>c</sup> 65 h à 65°C.

Les acétates IIIb(*E*) et IIIb(*Z*) donnent des proportions analogues avec des taux de conversion beaucoup plus faibles. Dans le cas du néryl IIIb(*Z*) on observe des quantités notables de sulfones VIIIb et IXb provenant du complexe  $\pi$ -allylique du palladium (V).

(b) Les ligands du palladium ont une grande influence sur la réactivité (Tableau 2).

Si la tri-*o*-tolylphosphine est beaucoup moins efficace que la triphénylphosphine, des phosphites, en particulier le triisopropyl phosphite peuvent être

TABLEAU 3

LE MYRCÈNE (Ib, 20 mmol) EST TRAITÉ PAR L'ACIDE *p*-TOLUÈNE SULFINIQUE (10 mmol), 4 h À 19°C DANS 20 ml DE THF EN PRESENCE DE CATALYSEUR ET DE *p*-TOLUÈNE SULFINATE DE SODIUM (0.5 mmol)

Complexe (mmol de Pd)	Ligand (mmol)	Rdt. en sulfones (%)	Proportion ramenée à 100% (rdt.)					
			VIb	VIIIb( <i>E</i> )	VIIIb( <i>Z</i> )	VIIIb	IXb	Xb
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	TPP (1)	92	74(68)	6	2	13(12)	4	0
		95 <sup>a</sup>	59(56)	9.5(9)	5	15(14)	10(9.5)	1
Pd(DBA) <sub>2</sub> (0.2)	P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> (1)	24	68(16)	16(4)	5(1.2)	11(2.6)	0	0

<sup>a</sup> 4 h à 70°C.

TABLEAU 4

L'ISOPRENE (20 mmol) ET L'ACIDE *p*-TOLUENE SULFINIQUE (10 mmol) SONT TRAITES PAR LE PALLADIUM EN PRESENCE DES DIFFERENTS LIGANDS ET DE 0.5 mmol DE  $TsNa$ , 2 h A 19°C DANS 20 ml DE TETRAHYDROFURANE

Complexe introduit (mmol de Pd)	Ligands (mmol)	Remarque	Rdt. en sulfones (%)	Proportion ramené à 100% (rdt.)						
				Via	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XIa	
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	TPP (1)	2 h à 19°C	94	91(86)	2.5	3	2	2	0	2
		2 h à 55°C	94	87(82)	4	4	3	3	0	2
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	ToTP (1)		4	35(1.4)	0	2( )	0	0	0	39(1.5)
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	P(OEt) <sub>3</sub> (1)	2 h à 19°C	93	79(74)	14(13)	3(3)	1(1)	1(1)	0	2
		4 h à 0°C	32	88(28)	5(1.5)	1.5	0.4	0.4	0	5(1.6)
$\pi$ -Allyl-PdCl (0.2)	P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> (1)	4 h à 0°C	97	79(77)	14(13)	5	0.8	0.8	0	2
			80	76(61)	18(14)	4(3)	1(0.8)	1(0.8)	0	2(1.6)
Pd(DBA) <sub>2</sub> (0.2)	DPPE (0.4)		8	89(7)	9(0.7)	2(0.2)	0	0	0	0
Pd(DBA) <sub>2</sub>	P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> (1)	2 h à 19°C	88	92(81)	4(3.5)	4(3.5)	0	0	0	0
		2 h à 0°C	45	95(43)	2(1)	3(1)	0	0	0	0

employés et sont efficaces et sélectifs. Le bis(dibenzylidène acétone)palladium, déjà mentionné par Fiaud et Malleron [5] comme très efficace, en présence de DPPE, dans la substitution d'acétate allylique par le malonate de méthyle sodé, s'est avéré dans notre cas plus actif en présence de P(O-i-Pr)<sub>3</sub>.

On a observé dans quelques cas la formation en faible quantité de diènes provenant de l'acétate allylique (myrcène, *cis*- et *trans*-ocimène). Ce fait, en bon accord avec les résultats de Tsuji [6], est une raison supplémentaire d'opérer à basse température.

## II. Dans l'addition sur les diènes conjugués

(a) L'effet de la température n'est pas très marqué dans les conditions employées.

(b) L'effet des ligands est rassemblé sur les Tableaux 3 et 4.

Ici encore les phosphites d'isopropyle et même d'pethyle sont aussi efficaces que les phosphines et même plus pour le catalyseur de Fiaud [5].

Avec l'isoprène Ia et surtout le myrcène Ib on observe la formation de sulfones isomères VIII, IX, X provenant probablement du complexe isomère V.

## III. Isomérisation des sulfones allyliques

L'isomérisation par le Pd(TTP)<sub>4</sub> [2] peut être rapprochée de la formation des complexes  $\pi$ -allyliques du palladium par action de ce catalyseur sur les sulfones allyliques envisagée par Trost et collaborateurs [7] dans la substitution de ces sulfones par le malonate sodé.

Au cours de ce travail nous avons constaté que l'acide *p*-toluène sulfinique était capable d'isomériser les sulfones allyliques secondaires ou tertiaires en primaires dans de conditions douces (Tableau 5).

L'isomérisation de la linalyl sulfone (VIb, 1 mmmol) est plus lente (Tableau 6).

TABLEAU 5

ISOMERISATION DE LA SULFONE VIa (1 mmol) PAR L'ACIDE *p*-TOLUENE SULFINIQUE (TsH)

Solvant (ml)	TsH (mmol)	T (°C)	Temps (h)	VIIa	VIa
THF (2.5)	(1)	60	0.5	40	60
			1	55	45
			3	98	2
CDCl <sub>3</sub> (2.5)	(1)	20	1	18	82
			2	57	43
			4	85	15
			6	97	3
CDCl <sub>3</sub> (2.5)	(0.25)	20	1	22	78
			2	43	57
			4	77	23
			8	93	7
CDCl <sub>3</sub> (2.5)	(0.05)	20	6	31	69
			33	85	15

TABLEAU 6

ISOMERISATION DE LA LINALYL SULFONE (VIb) PAR L'ACIDE *p*-TOLUENE SULFINIQUE (TsH)

Solvants (ml)	TsH (mmol)	T (°C)	Temps (h)	VIIb(E)	VIIb(Z)	VIb
THF (4)	(1) ou (0.1)	60	5	43	9	48
CDCl <sub>3</sub> (3)	(1)	20	2	12	(Z + E)	88
			22	40	(Z + E)	60
			190	54	(Z + E)	46

TABLEAU 7

ISOMERISATION DE VIa ET VIb (1 mmol) EN PRESENCE D'ACIDES ET DE *p*-TOLUENE SULFINATE DE SODIUM (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (N) = solution normale de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans H<sub>2</sub>O; AcOH = acide acétique)

Sulfone	TsNa (mmol)	Acide (μl)	Solvant (ml)	T (°C)	Temps	VI	VII
VIa	(1)	H <sub>2</sub> O (250)	THF (2.5)	60	3 h 20 min	98	2
VIa	(0)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N) (250)	THF (2.5)	60	3 h 20 min	98	2
VIa	(1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N) (250)	THF (2.5)	60	2 h	13	87
VIa	(0.5)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N) (250)	THF (2.5)	60	2 h	13	87
VIa	TsNa (1), AcONa (1)		AcOH (5)	115	5 min	58	42
					25 min	14	86
					50 min	3	97
VIa	TsNa (0.1), AcONa (1.9)		AcOH (5)	115	30 min	33	77
					1 h	19	81
					3 h 20 min	5	95
VIb	TsNa (1)		AcOH (2)	60	18 h	8	70(E), 21(Z)
					38 h	4	74(E), 22(Z)

En outre le traitement de la crotyl sulfone (*E*) ou de l' $\alpha$ -méthylallyl sulfone (1 mmol) par un équivalent d'acide sulfinique en 48 h et dans 2.5 ml de chloroforme deutérié a fourni le même mélange de crotyl sulfone (*E*) (77%) de crotyl sulfone (*Z*) (20%) et de  $\alpha$ -méthylallylsulfone (3%). Dans les mêmes conditions, VIIIA a donné un mélange de IXa (63%), Xa (34%) et VIIIA (3%).

Le Tableau 7 montre l'isomérisation de VIa et VIb en présence d'acides et de *p*-toluène sulfiniate de sodium.

Cette influence de l'acide sulfinique fera l'objet d'une prochaine publication. Elle expliquera peut-être une équilibration signalée il y a quelques années [8].

## Bibliographie

- 1 M. Julia, M. Nel et L. Saussine, *J. Organometal. Chem.*, **181** (1979) C17 et réf. citées.
- 2 K. Inomato, T. Yamamoto et M. Kotake, *Chem. Lett.*, (1981) 1357.

- 3 (a) K. Koosma, J. Berlan, M.L. Capmau et W. Chodkiewicz, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975) 1284 décrit VIIa, IXa et Xa; (b) Les sulfones VIa, VIIa, VIIIa, IXa et Xa sont dosées par CPV capillaire SE52, 50 m, 0.25 mm de diamètre à 200°C, les temps de rétention (secondes) sont: VIa, 2150s; VIIa, 2185s; Xa, 2530s; IXa, 2630s; VIIa, 2770s. VIIIa authentique est préparée par alkylation de l'anion lithié du *p*-toluène sulfonyl-1, méthyl-2 propène-2 par l'iode de méthyle; son point de fusion et RMN du proton analogues à ceux décrit [3a]. IXa et Xa obtenus lors de l'isomérisation de VIIIa par l'acide *p*-toluène sulfonique sont séparés par chromatographie liquide haute pression (Dupont 830) sur silice (Zorbax 7 µm sphérique) éluée avec du chlorure de méthylène; points de fusion et RMN du proton analogues à ceux décrits [3a].
- 4 La chromatographie liquide haute pression analytique permet de doser (colonne Dupont, B1500 éluant isooctane 95/acétate d'éthyle) VIIb, VIIb(E) et VIIb(Z), VIIIb, IXb et Xb. VIIIb est isolé du mélange par HPLC [3] huile incolore; RMN proton: 80 MHz: 1.46(d, 7Hz, 3H); 1.60(s, 3H); 1.70(s, 3H); 2.1(m, 4H); 2.48(s, 3H); 3.69(q, 7Hz, 1H); 5 à 5.1(m, 3H); 7.35(m, 2H); 7.78(m, 2H). RMN <sup>13</sup>C: 14.1(CH<sub>3</sub>); 17.7(CH<sub>3</sub>); 21.6(CH<sub>3</sub>); 25.6(CH<sub>3</sub>); 26.1(CH<sub>2</sub>); 35.2(CH<sub>2</sub>); 65.5(CH); 116.5(CH<sub>2</sub>); 123.1(CH); 129.0(4CH); 131.6(C); 133.9(C); 142.2(C); 144.0(C). Masse: ionisation chimique *M* + 18 = 310(NH<sub>3</sub>). Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S.
- IXb et Xb sont obtenus par isomérisation à l'acide sulfonique de VIIIb et isolés par HPLC; structures attribuées d'après [3a]. Xb huile incolore, RMN proton 80 MHz: 1.38(d, 7Hz, 3H); 1.60(s, 3H); 1.69(s, 3H); 2 à 2.25(m, 4H); 2.48(s, 3H); 3.88(s, 2H); 4.9 à 5.25(m, 1H); 5.60(m, 7Hz, 1H); 7.38(m, 2H); 7.83(m, 2H). RMN <sup>13</sup>C: 13.8(CH<sub>3</sub>); 17.9(CH<sub>3</sub>); 21.8(CH<sub>3</sub>); 25.8(CH<sub>3</sub>); 26.7(CH<sub>2</sub>); 36.6(CH<sub>2</sub>); 57.9(CH<sub>2</sub>); 123.3(CH); 127.7(C); 128.3(2CH); 128.5(CH); 129.4(2CH); 131.8(C); 136.0(C); 144.3(C). Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S. IXb huile incolore, RMN proton 80 MHz: 1.57(d, 7.5Hz, 3H); 1.59(s, 3H); 1.67(s, 3H); 2 à 2.25(m, 4H); 2.44(s, 3H); 3.74(s, 2H); 4.9 à 5.25(C, 1H); 5.29(m, 7.5, 1H); 7.38(m, 2H); 7.78(m, 2H). RMN <sup>13</sup>C: 14.0(CH<sub>3</sub>); 17.8(CH<sub>3</sub>); 21.8(CH<sub>3</sub>); 25.8(CH<sub>3</sub>); 26.4(CH<sub>2</sub>); 29.6(CH<sub>2</sub>); 63.7(CH<sub>2</sub>); 123.2(CH); 127.7(C); 128.3(2CH); 129.2(2CH); 130.7(CH); 132.0(C); 135.6(C); 144.1(C). Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S.
- 5 J.C. Fiaud et J.L. Malleron, Tetrahedron Lett., (1980) 4437.
- 6 J. Tsuji, T. Yamakawa, M. Kaito et T. Mandai, Tetrahedron Lett., (1978) 2075.
- 7 B.M. Trost, N.R. Schmuff et M.J. Miller, J. Amer. Chem. Soc., (1980) 5979.
- 8 (a) P. Bickart, F.W. Carson, J. Jacobus, E.G. Miller et K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. (1968) 4869. La sulfone *p*-tolyl α-méthylallyl est restée inchangée en 2 ans (cristallisée F. = 70°C); (b) P.S. Manchand, M. Rosenberger, G. Saucy, P.A. Wehrli, M. Wong, L. Chambers, M.P. Ferro et W. Jackson, Helv. Chim. Acta, 59 (1976) 387.
- 9 Y. Hayasi, M. Riediker, J.S. Temple et J. Schwartz, Tetrahedron Lett., (1981) 2629.
- 10 M. Julia et J.N. Verpeaux, Tétrahedron Lett., à parafre.