

OXYDATION REGIOSELECTIVE DE SULFONES ALLYLIQUES CATALYSEE PAR LE PALLADIUM ET LA LUMIERE: FORMATION D'ALDEHYDES ET ALCOOLS α,β -ETHYLENIQUES β -SULFONYLES

J. MUZART *, A. RIAHI et J.P. PETE

Laboratoire de Photochimie, Unité Associée au CNRS No. 459, Université de Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse, 51062 REIMS (France)

(Reçu le 18 juillet 1984)

Summary

The irradiation of oxygenated solutions of allyl sulfones containing small amounts of palladium trifluoroacetate led to regioselective oxidation of the allylic position furthest from the electron-withdrawing group. The efficiency of this reaction increased in the presence of copper(II).

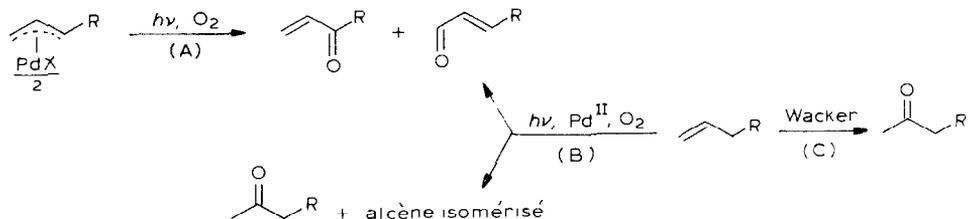
Résumé

L'irradiation de sulfones allyliques, en présence d'oxygène et de trifluoroacétate de palladium conduit de manière catalytique à l'oxydation régiosélective du carbone allylique le plus éloigné du groupe électroattracteur. La présence de cuivre(II) augmente l'efficacité de cette réaction.

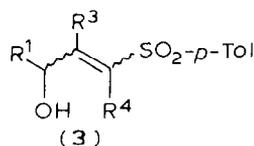
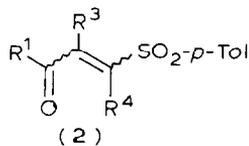
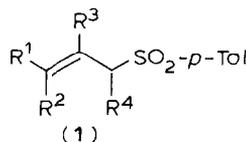
Introduction

La fixation d'oxygène moléculaire sur les substrats organiques à l'aide de métaux de transition constitue un domaine où d'importants efforts sont actuellement déployés [1]. Pour notre part, nous nous sommes intéressés depuis quelques années à l'activation d'alcènes sous l'action conjuguée de catalyseurs métalliques et de lumière; nous avons ainsi montré que l'irradiation ultra-violette de solutions oxygénées de complexes η^3 -allylpalladium conduit à des composés carbonylés α,β -éthyléniques [2,3] (réaction A). Cette réaction peut être considérée comme une méthode de conversion en deux étapes, d'alcènes en énones par l'oxygène moléculaire. L'oxydation directe des alcènes terminaux a également été réalisée en présence de quantités catalytiques de Pd^{II} (réaction B), mais la migration de la liaison éthylénique et la formation de méthyl-cétone sont simultanément observées [4]. Cette transformation directe d'un alcène en énone crée une fonction supplémentaire et se distingue ainsi de l'oxydation

bien connue de Wacker qui fournit uniquement le composé carbonylé saturé [5] (réaction C).



Par ailleurs, les possibilités de transformations chimiques des sulfones allyliques retiennent l'attention de nombreux groupes [6–13]. Dans nos conditions (Pd^{II} , $h\nu$, O_2), nous pouvions espérer à la fois une bonne stabilité de la liaison allyl- SO_2Ar vis à vis du palladium [6,9,10,12c,12e,14–17] et une régiosélectivité de l'oxydation de ces composés dans la mesure où le groupe sulfonyle est fortement électroattracteur [3]. C'est ainsi que nous avons choisi d'étudier l'oxydation, catalysée par le palladium et photoassistée, des sulfones **1a–1f**.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	H	H
b	H	H	H	Me
c	H	H	Me	H
d	H	H	Me	Me
e	Me	H	H	H
f	Me	Me	H	H

Résultats et discussion

Le trifluoroacétate de palladium **4** étant plus efficace que les autres sels du Pd^{II} pour réaliser l'oxydation allylique des alcènes terminaux [4,18] et l'arrachement des hydrogènes allyliques [19] ou énoliques [20], nous l'avons utilisé comme catalyseur pour l'ensemble des réactions décrites dans ce mémoire. Les résultats sont résumés dans les Tableaux 1 à 5.

L'irradiation (λ 366 nm) de la sulfone **1a** en solution dans de l'acétone contenant une petite quantité de **4** et sous atmosphère d'oxygène (p 1 bar) (essai 1), conduit à une transformation partielle du produit de départ avec production de l'aldéhyde insaturé **2aE** et de l'alcool correspondant **3aE**.

Les composés **2aE** et **3aE** sont caractérisés par leurs propriétés spectroscopiques et à l'aide des réactions du Schéma 1. Ces diverses transformations montrent que le

groupe SO_2 -*p*-Tol n'a pas évolué durant l'étape photochimique. L'irradiation de **1a** fournit parfois un mélange des isomères *E* et *Z* de l'aldéhyde éthylénique, la forme *E* étant largement prépondérante *; nous avons cependant constaté que **2aE** est, en absence de palladium, partiellement photoisomérisé en **2aZ** à λ 366 nm ($2aE/2aZ = 0.6$ après 17 h d'irradiation) et que l'isomère **2aZ** est, à l'obscurité, transformé complètement en **2aE** en présence de **4**.

Dans le but d'améliorer le nombre de cycles catalytiques, l'étude de l'oxydation photocatalysée de **1a** a été poursuivie en modifiant le milieu réactionnel. En présence

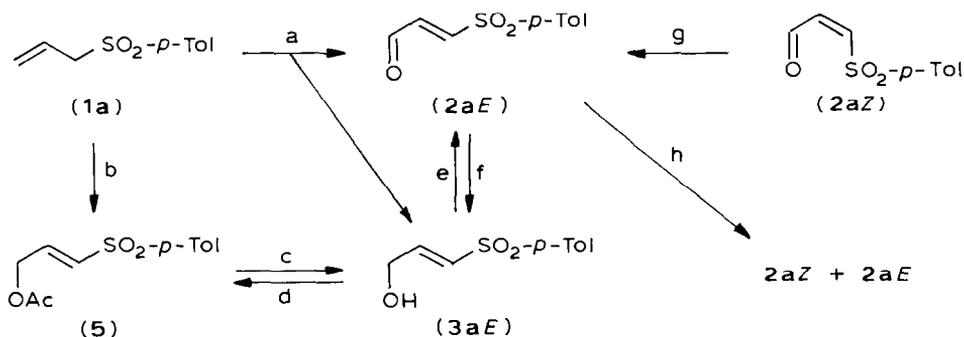
TABLEAU 1

OXYDATION DE LA SULFONE ALLYLIQUE **1a** EN PRÉSENCE DE $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ ET $\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ DANS L'ACÉTONE ($p(\text{O}_2)$ 1 bar)

Essai	Pd(OCOFC ₃) ₂ (mol %)	Cu(OCOFC ₃) ₂ (mol %)	Temps d'irradi- ation (h)	Conver- sion (%)	Rendement corrigé (%) ^a		Rendement catalytique (%) ^b
					2a	3a	
1	2.5	0	17	25	20	19	390
2	2.5	5	65	33	53	37	1170
3 ^c	2.5	5	65	27	45	34	850
4	2.5	10	164	22	40	40	700
5	2.5	100	136	20	33	26	470
6	5	50	160	41	32	34	540
7 ^d	5	50	136	27	52	37	480
8 ^{de}	1×5	10×5	160	34	62	26	600

^a Le rendement corrigé correspond au rendement en produit **2** ou **3** isolé basé sur la sulfone **1** consommée. ^b Le rendement catalytique correspond au rendement en produits **2** + **3** isolés basé sur la quantité de palladium mise en réaction. ^c $p(\text{O}_2)$ 2.5 bar. ^d Barbotage d' O_2 durant l'irradiation. ^e 1 mol % de $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ + 5 mol % de $\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ sont ajoutés après 24, 48, 72 et 96 h.

SCHEMA 1. (a) $h\nu$, $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$, O_2 , acétone. (b) PdCl_2 , CuCl_2 , AcONa , NaCl , AcOH , cf. réf. 9. (c) NaCN , EtOH 95%. (d) Ac_2O , pyridine. (e) PCC, AcONa , CH_2Cl_2 , cf. réf. 23 (f) NaBH_4 , MeOH . (g) $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$, acétone. (h) $h\nu$, acétone.



* La détermination du rapport *E/Z*, qui n'était pas le but de l'étude entreprise, n'a pas été réalisée avec précision dans la suite de ce travail.

TABLEAU 2

OXYDATION DE LA SULFONE ALLYLIQUE **1a** EN PRÉSENCE DE Pd(OCOFC₃)₂ ET DE DIVERS COCATALYSEURS DANS L'ACÉTONE (*p*(O₂) 1 bar)

Essai	Pd(OCOFC ₃) ₂ (mol %)	Cocatalyseur (mol %)	Temps d'irradi- ation (h)	Conver- sion (%)	Rendement corrigé (%) ^a		Rendement catalytique (%) ^b
					2a	3a	
9	2.5	Co(OCOFC ₃) ₂ (5)	142	31	38	30	840
10	2.5	Co(OCOFC ₃) ₂ (100)	136	9	44	44	310
11	10	Co(OCOFC ₃) ₂ (20)	165	37	49	48	360
12	5	Tl(OCOFC ₃) ₃ (5)	160	53	21	20	445
13	5	Cu(NO ₃) ₂ (50)	136	42	46	46	770
14	5	Cu(OCOFC ₃) ₂ + (50) Tl(OCOFC ₃) ₂ (2)	136	41	21	55	620

^a et ^b Cf Tableau 1.

de trifluoroacétate cuivrique **5**, la réaction est ralentie * (6% de conversion en 16 h) mais pour un même taux de conversion (essai 2), on constate à la fois une augmentation du nombre de cycles catalytiques et des rendements en produits d'oxydation. L'irradiation sous pression d'oxygène (essai 3) ne modifie pas sensiblement l'évolution de la réaction tandis que l'utilisation de plus grandes quantités de **5** diminue sa vitesse (essais 4 et 5). Le remplacement d'une atmosphère statique par un barbotage continu d'oxygène dans la solution irradiée permet d'augmenter la proportion de **2a** (comparer essais 6 et 7). Cette proportion est également accrue par addition de **4** et **5** en plusieurs fois au cours de l'irradiation (essai 8).

Le Tableau 2 montre les résultats obtenus avec d'autres sels de métaux de transition associés à **4**: le trifluoroacétate de cobalt employé en faible quantité (cf. également essai 17) et le nitrate de cuivre présentent une efficacité voisine de celle de **5**. Quant au trifluoroacétate de thallium, il permet d'augmenter la conversion de **1a** mais fournit de faibles rendements en produits oxydés.

L'oxydation de **1a** est sensible à la nature du solvant employé (Tableau 3): elle est ralentie dans le trichloro-1,1,2 trifluoroéthane (bien que ce fréon dissolve bien l'oxygène [21]), le nitrométhane et le chlorure de méthylène tandis qu'elle est complètement inhibée dans l'acétonitrile. Les rendements obtenus avec le fréon sont améliorés par utilisation d'acétone comme cosolvant (essais 16 et 17).

A ce niveau du mémoire, il semble nécessaire de noter la remarquable régiosélectivité de l'oxydation puisque dans les différentes conditions utilisées, nous n'avons jamais mis en évidence d'oxydation au niveau des deux autres carbones du système allylique.

* La comparaison des coefficients d'extinction moléculaire de **4** et **5** (cf partie expérimentale) montre que ce ralentissement ne peut pas être dû uniquement à un effet de filtre interne

TABLEAU 3

EFFET DE SOLVANT SUR L'OXYDATION DE LA SULFONE ALLYLIQUE **1a** ($\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ 2.5 mol %, $p(\text{O}_2)$ 1 bar)

Essai	Solvant	Cocatalyseur (mol %)	Temps d'irradiation (h)	Conversion (%)	Rendement corrigé (%) ^a		Rendement catalytique (%) ^b
					2a	3a	
15	$\text{ClCF}_2\text{CCl}_2\text{F}$	$\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ (5)	65	10	26	9	140
16	$\text{ClCF}_2\text{CCl}_2\text{F}/$ acétone (7/3)	$\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ (5)	134	21	39	46	715
17	$\text{ClCF}_2\text{CCl}_2\text{F}/$ acétone (7/3)	$\text{Co}(\text{OCOFC}_3)_2$ (5)	134	21	48	41	745
18	Nitrométhane	$\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ (5)	134	12	20	traces	95
19	Acétonitrile	$\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ (5)	165	0	-	-	-
20 ^c	Chlorure de méthylène	$\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ (50)	68	14	27	traces	65

^a et ^b Cf. Tableau 1. ^c $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ 5 mol %.

Soumises à l'action conjuguée de la lumière et de l'oxygène en présence de **4** et **5**, les sulfones allyliques **1b–1d** conduisent aux aldéhydes **2b–2d** et alcools insaturés **3b** et **3c**, tandis que **1e** et **1f** sont lentement dégradés; on observe ainsi que la substitution du système allylique diminue l'efficacité de la réaction d'oxydation. Une inhibition semblable a déjà été décrite pour l'oxydation d'alcènes en présence d'hydroperoxydes et de Pd^{II} : ce sont principalement les doubles liaisons terminales qui réagissent [5,22].

Dans le but d'acquérir des connaissances supplémentaires sur les facteurs qui contrôlent la photooxydation des sulfones allyliques, l'irradiation de **1a** a été reprise en présence de divers additifs. Parmi ceux que relate le Tableau 5 les essais 27–32 semblent les plus intéressants. L'addition de petites quantités d'eau n'a pas d'effet apparent (essais 27 et 28) mais, si cette quantité augmente, la réaction est partiellement inhibée. En présence de diméthoxy-2,2 propane, connu pour être un excellent piège à eau [22b], une conversion plus faible est observée (essai 30). Ce résultat permet d'envisager une oxydation réalisée en partie par des traces d'eau contenues

TABLEAU 4

OXYDATION DES SULFONES **1b–1d** DANS L'ACÉTONE, ($p(\text{O}_2)$ 1 bar, $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ 2.5 mol %, $\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ 5 mol %)

Sulfone	Temps d'irradiation (h)	Conversion (%)	Rendement corrigé (%) ^a		Rendement catalytique (%) ^b
			2	3	
1b	140	19	60	21	615
1e	137	30	42	22	770
1d	122	16	23	-	145

^a et ^b Cf. Tableau 1.

ou formées dans le milieu réactionnel. Les essais suivants mettent en évidence cette possibilité. En effet, l'irradiation de **1a**, en absence d'oxygène mais en présence d'eau, fournit **2a** et **3a** (essai 31), tandis qu'en absence d'eau et d'oxygène, seule une dégradation du produit de départ est observée.

La formation d'aldéhyde éthylénique par oxydation de la position allylique d'un alcène en présence d'eau et de PdCl₂ (65 mol %) a déjà été signalée, mais le rendement obtenu est faible (~ 10%) [24]. Dans notre travail, l'oxydation par l'eau nécessite la présence de lumière; en effet, aucune transformation importante de **1a** n'a lieu en absence d'irradiation (essai 32).

D'autre part, en milieu anhydre et sous atmosphère d'oxygène, une lente évolution de **1a** est observée dans l'obscurité en présence de **4** (5 mol %) et **5** (50 mol %): un taux de conversion de 6% est obtenu en une semaine et on détecte la formation de **2a** et **3a**.

La formation de **3a** nécessite également quelques commentaires: l'oxydation des complexes η^3 -allylpalladium en alcools allyliques est décrite par action d'un peracide [25] ou par action de l'hydroperoxyde de t-butyle associé à un dérivé du molybdène [26]. Il a aussi été observé sur un cas particulier qu'un complexe η^3 -allylpalladium pouvait être oxydé en alcool allylique par l'air en présence de diméthylglyoxime [27]. En milieu acide, l'oxydation de l'hexène-1 par l'oxygène en présence de Pd(OAc)₂ fournit également des traces d'hexène-1 ol-3 et d'hexène-1 one-3 [28].

L'isolement de quantités importantes de **3a** est surprenante dans la mesure où la photooxydation des complexes η^3 -allylpalladium [2,3] et des alcènes terminaux non fonctionnalisés en présence de Pd^{II} [4,18] ne fournit pas de quantité notable d'alcool allylique. L'alcool **3a** n'est pas oxydé dans l'obscurité par l'oxygène en présence de **4** et **5** dans l'acétone. En présence de lumière, la transformation de **3a** en **2a**, dans le même milieu réactionnel est lente, le taux de conversion atteint 17% après 68 h.

TABLEAU 5

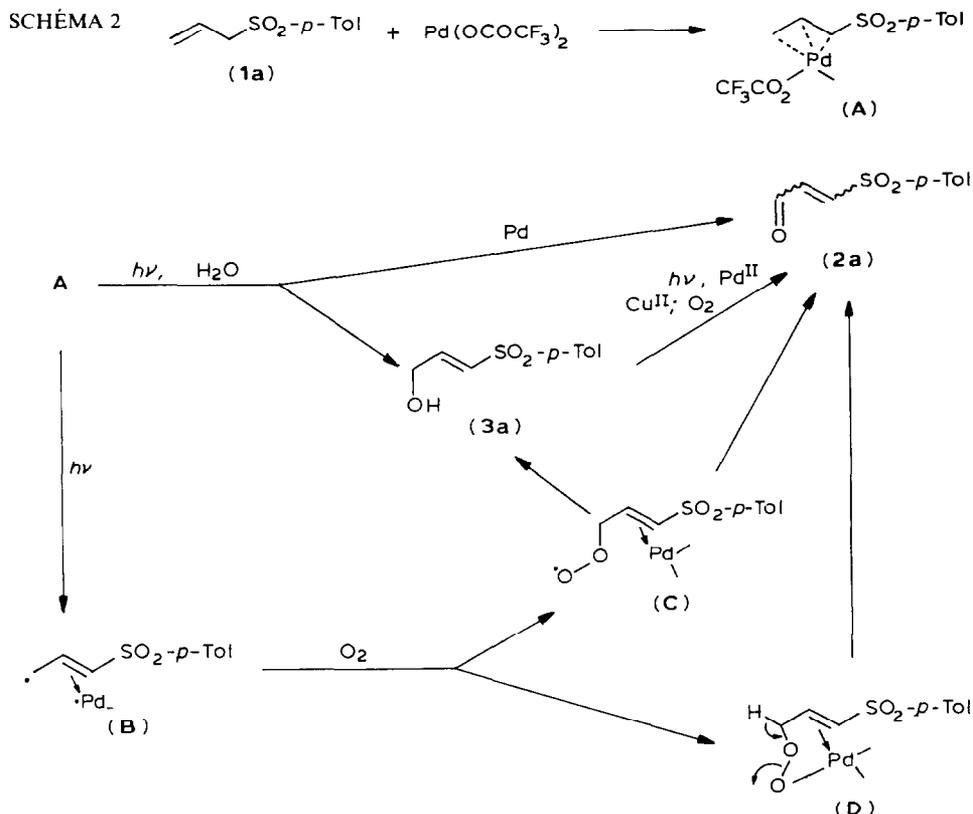
PHOTORÉACTIVITÉ DE LA SULFONE ALLYLIQUE **1a** EN PRÉSENCE DE Pd(OCOCF₃)₂ (5 mol %), Cu(OCOCF₃)₂ (50 mol %) ET DIVERS ADDITIFS DANS L'ACÉTONE

Essai	Additif (mol %)	Temps d'irradiation (h)	Conversion (%)	Rendement corrigé (%) ^a		Rendement catalytique (%) ^b
				2a	3a	
21 ^c	PPh ₃ (5)	68	≈ 0	–	–	–
22 ^c	CF ₃ CO ₂ H (15)	68	34	39	27	450
23 ^c	(CF ₃ CO) ₂ O (300)	168	28	34	36	390
24 ^c	NaHCO ₃ (20)	68	14	80	traces	225
25 ^c	NaHCO ₃ (80)	68	32	35	traces	225
26 ^c	NEt ₃ (20)	68	24	23	traces	225
27 ^c	H ₂ O (300)	68	41	44	23	550
28 ^{c,d}	H ₂ O (300)	68	40	36	42	1250
29 ^c	H ₂ O (1000)	68	20	37	37	295
30 ^c	(Me) ₂ C(OMe) ₂ (300)	68	15	37	37	220
31 ^e	H ₂ O (300)	68	16	23	24	150
32 ^{e,f}	H ₂ O (300)	0	≈ 0	–	–	–

^a et ^b Cf Tableau 1 ^c Réaction réalisée sous atmosphère d'oxygène, $p(O_2)$ 1 bar. ^d Pd(OCOCF₃)₂, 2.5 mol %; Cu(OCOCF₃)₂: 5 mol %. ^e Réaction réalisée sous atmosphère d'argon ^f Réaction maintenue dans l'obscurité durant 68 h

(rendement corrigé 52%). Si l'oxydation catalytique des alcools en cétones par PdCl_2/O_2 est possible, il a cependant été montré que la présence de Cu^{II} ou de doubles liaisons retarde cette réaction [29]. Ces dernières observations pourraient expliquer la faible efficacité de l'oxydation de **3a** qui semble cependant être plus grande en présence de base (essai 24). Il apparaît donc que **3a** peut, au plus, être le précurseur d'une faible proportion de **2a** et que le mécanisme de la transformation de **1a** n'est pas univoque. Ce mécanisme n'a pas encore pu être déterminé et plusieurs processus peuvent être envisagés.

La formation de complexes π -allyliques, par action de $\text{Pd}(\text{OCOF}_3)_2$ sur un alcène, est rapide [15,19]. Il est donc logique de considérer qu'une des voies possibles pour l'oxydation observée fasse intervenir un tel complexe comme intermédiaire; celui-ci serait ensuite oxydé en présence de lumière et d'oxygène [2,3]. La régiosélectivité de la réaction pourrait être expliquée par une disymétrie au niveau du complexe; la perturbation électronique causée par le groupe tosylé est susceptible de rendre la distance $\text{C}(1)\text{-Pd}$ plus courte que $\text{C}(3)\text{-Pd}$ et de favoriser ainsi une contribution limite de type $\sigma\text{-}\pi$ [3,30-32]. Nous avons montré précédemment que l'irradiation des complexes η^3 -allylpalladium conduisait à des espèces radicalaires [33]. **B**, ainsi formé, pourrait piéger l'oxygène et donner un dérivé peroxy **C** ou un peroxométallacycle **D** susceptible de se réarranger en aldéhyde éthylénique. Le dérivé du palladium(II) pourrait, dans le milieu, libérer de l'eau et régénérer le catalyseur.



L'effet de solvant observé et l'efficacité plus grande de l'oxydation lorsque la réaction est réalisée dans l'acétone permet d'envisager la formation in situ de peroxydes susceptibles d'interagir ensuite avec A [34,35]. La formation de tels peroxydes pourrait être photoassistée. Bien qu'aucune conclusion définitive ne puisse être tirée pour l'instant d'une telle hypothèse, nous avons cependant examiné l'effet d'un hydroperoxyde sur l'oxydation allylique: l'addition à **1a** d'hydroperoxyde de tertio-butyle anhydre dans le toluène [36] ne conduit pas, en présence de **4**, à température ambiante et sous l'action de la lumière UV, à la formation de **2a** et **3a**.

L'eau, nous l'avons vu précédemment, est susceptible d'oxyder la position allylique d'alcènes en présence de sels de palladium [24], nous pouvons aussi envisager une fixation d'eau au niveau du complexe A [37] qui serait facilitée par la lumière.

L'espèce catalytique peut être régénérée en absence de cocatalyseur [4] (essai 1). La présence d'un cocatalyseur augmente fortement les rendements en produits oxydés mais n'accroît pas le taux de conversion de manière importante. A côté d'une meilleure régénération de l'espèce active, leur principale action pourrait être de permettre une évolution plus efficace des intermédiaires réactionnels vers les aldéhydes ou alcools éthyléniques.

Conclusion

La méthode décrite dans ce travail permet l'obtention de molécules hautement fonctionnalisées intéressantes en synthèse [38] par oxydation directe d'alcènes en présence de trifluoroacétate de palladium et sous l'action de la lumière. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer le mécanisme de cette oxydation.

Partie expérimentale

Les spectres IR (ν en cm^{-1}) ont été réalisés en solution dans le chloroforme sur un appareil Philips Pye Unicam SP 2000.

Les spectres RMN (δ en ppm, J en Hz) ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un appareil Bruker WP 80 CW avec Me_4Si comme référence interne.

Les spectres de masse ont été effectués à l'U.E.R. Pharmacie de Reims. Les microanalyses ont été réalisées à l'U.E.R. Sciences de Reims. $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ ($\epsilon_{366} = 528$) a été préparé à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [19]. $\text{Cu}(\text{OCOFC}_3)_2$ ($\epsilon_{366} = 19$) et $\text{Co}(\text{OCOFC}_3)_2$ ($\epsilon_{366} = 2$) ont été préparés par la même méthode. $\text{Cu}(\text{NO}_3)$ ($\epsilon_{366} = 95$) et $\text{Tl}(\text{OCOFC}_3)_3$ ($\epsilon_{366} = 570$) sont des produits commerciaux. L'acétone est distillée sur B_2O_3 [39] sous argon juste avant utilisation.

Les allyl sulfones **1a** [40], **1c** [41], **1e** [40] et **1f** [42] ont été préparés par réaction du chlorure allylique correspondant avec le *p*-toluène sulfinat de sodium dans le diméthylformamide [43]. **1b** et **1d** [41] ont été préparés par méthylation respectivement de **1a** et **1c** [11].

p-Toluènesulfonyl-3 butène-1 (**1b**). F 68–71°C; IR: ν 1605, 1315, 1302, 1290, 1240, 1145, 1090, 940 cm^{-1} ; RMN: 1.37 (3H, d, J 7 Hz); 2.40 (3H, s), 3.62 (1H, qd, J_1 7 Hz et J_2 7 Hz); 4.85–6.15 (3H, m), 7.30 (2H, d, J 7 Hz); 7.70 ppm (2H, d, J 7 Hz). Microanalyse. Trouvé: C, 62.69; H, 6.47. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ calc.: C, 62.82; H, 6.71%.

Irradiation, mode opératoire général

$\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$, le catalyseur et l'acétone sec (50 cm^3 pour 100 mg d'allyl sulfone) sont introduits dans un tube en pyrex (\varnothing 1.5–3 cm). Après agitation, l'allyl sulfone

est ajoutée, puis un barbotage d'oxygène est réalisé pendant une vingtaine de minutes. L'arrivée de gaz est ensuite remplacée par une baudruche remplie d'oxygène. La solution est irradiée à température ambiante au moyen d'une lampe Philips HPW 125 W (λ 366 nm) munie d'un manchon réfrigérant.

Après irradiation, le solvant est évaporé. Le résidu est additionné d'eau, extrait au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée par une solution saturée de sel de sodium, séchée et évaporée. L'huile obtenue est chromatographiée sur plaques préparatives de gel de silice Merck 60 PF-254 + 366 éluées par un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole (25/75).

p-Toluènesulfonyl-3 propène-2 al-1 (**2aE**). Huile; IR: ν 1708, 1600, 1330, 1305, 1150, 1080, 960, 910, 825, 815 cm^{-1} . RMN: 2.44 (3H, s), 6.85 (1H, dd, J 15 et 6.5 Hz); 7.22 (1H, d, J 15 Hz); 7.40 (2H, d, J 8 Hz); 7.82 (2H, d, J 8 Hz); 9.70 ppm (1H, d, J 6.5 Hz). Spectre de masse m/e : 210 (M^+), 155, 139, 131, 91. Différences pour forme **2aZ**: IR: ν 1690 cm^{-1} ; RMN: δ 6.32 (1H, dd, J 6.5 et 11.5 Hz); 10.84 ppm (1H, d, J 6.5 Hz).

p-Toluènesulfonyl-3 butène-2 al-1 (**2bE**). Huile; IR: ν 1700, 1600, 1320, 1302, 1152, 810 cm^{-1} . RMN: δ 2.25 (3H, s), 2.45 (3H, s), 6.82 (1H, d, J 6 Hz); 7.32 (2H, d, J 8 Hz); 7.72 (2H, d, J 8 Hz); 9.99 ppm (1H, d, J 6 Hz).

p-Toluènesulfonyl-3 butène-2 al-1 (**2bZ**). Huile; IR: ν 1698, 1603, 1325, 1090, 820 cm^{-1} . RMN: δ 2.04 (3H, s); 2.45 (3H, s), 6.05 (1H, d, J 6.5 Hz); 7.34 (2H, d, J 8 Hz); 7.75 (2H, d, J 8); 10.66 ppm (1H, d, J 6.5 Hz).

p-Toluènesulfonyl-3 méthyl-2 propène-2 al-1 (**2c**). Isolé sous forme d'un mélange *E/Z* ($E/Z \approx 5$). F 47–48°C; IR: ν 1715, 1695, 1600, 1325, 1305, 1150, 1090, 1020, 910, 842, 820 cm^{-1} . RMN forme *E*: δ 2.10 (3H, d, J 1.5 Hz); 2.38 (3H, s), 6.81 (1H, q, J 1.5 Hz); 7.25 (2H, d, J 8 Hz); 7.73 (2H, d, J 8 Hz); 9.29 (1H, s) ppm. Différences pour forme *Z*: δ 1.84 (3H, d, J 1.5), 10.73 (1H, s) ppm. Microanalyse. Trouvé: C, 58.57; H, 5.29. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ calc.: C, 58.91; H, 5.39%.

p-Toluènesulfonyl-3 méthyl-2 butène-2 al-1 (**2d**). Le produit isolé est principalement sous forme *Z*. IR: ν 1710 (épaulement), 1692, 1602, 1320, 1307, 1150, 818 cm^{-1} . RMN: δ 1.91 (3H, s), 2.06 (3H, s), 2.46 (3H, s), 7.49 (2H, d, J 8 Hz); 7.78 (2H, d, J 8 Hz); 10.85 (1H, s) ppm. Forme *E*: proton aldéhydique à 10.12 ppm.

p-Toluènesulfonyl-3 propène-2 ol-1 (**3aE**). Cette forme est la seule obtenue par irradiation de **1a**. F 115–116°C; IR: ν 3460, 1600, 1460, 1315, 1300, 1140, 1085, 840, 810 cm^{-1} . RMN δ 2 (1H, m, échangeable avec D_2O), 2.43 (3H, s), 4.36 (2H, dd, J 1.5 et 2.5 Hz); 6.60 (1H, dt, J 15 et 1.5 Hz); 7.12 (1H, dt, J 15 et 2.5 Hz); 7.29 (2H, d, J 8 Hz); 7.72 ppm (2H, d, J 8 Hz). Spectre de masse m/e : 212 (M^+), 183, 139, 91. Microanalyse. Trouvé: C, 57.16; H, 5.59. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ calc.: C, 56.78; H, 5.69%.

p-Toluènesulfonyl-3 butène-2 ol-1 (**3b**). Isolé sous forme d'un mélange *E/Z* par irradiation de **1b**. IR: ν 3540, 1600, 1300, 1160, 1125, 1085, 1020, 815 cm^{-1} . RMN: δ 2.16 (1.5H, s), 2.21 (1.5H, s), 2.41 (3H, s), 4.29 (2H, d élargi, J 6 Hz), 6.85 (1H, t élargi, J 6 Hz); 7.30 (2H, d, J 8 Hz); 7.70 ppm (2H, d, J 8 Hz).

p-Toluènesulfonyl-3 méthyl-2 propène-2 ol-1 (**3cE**). Obtenu par réduction avec NaBH_4 de **2c**. IR: ν 3495, 1642, 1600, 1440, 1310, 1302, 1288, 1140, 1085, 1020, 810 cm^{-1} . RMN: δ 2.05 (3H, s), 2.4 (1H, m, échangeable avec D_2O), 2.44 (3H, s), 4.10 (2H, s élargi), 6.53 (1H, s élargi), 7.32 (2H, d, J 8 Hz), 7.79 ppm (2H, d, J 8 Hz).

p-Toluènesulfonyl-3 méthyl-2 propène-2 ol-1 (**3cZ**). Cette forme est la seule obtenue par irradiation de **1c**. IR: ν 3510, 1630, 1600, 1440, 1315, 1300, 1290, 1145,

1088, 1020, 812 cm^{-1} . RMN: δ 1.55 (1H, m, échange avec D_2O), 1.98 (3H, s élargi), 2.44 (3H, s), 4.52 (2H, s élargi), 6.21 (1H, s élargi), 7.46 (2H, d, J 8 Hz); 7.79 ppm (2H, d, J 8 Hz).

Oxydation des alcools 3a–3c en aldéhydes 2a–2c. L'alcool en solution dans le chlorure de méthylène est additionné de chlorochromate de pyridinium (2 équiv.) et d'AcONa (0.3 équiv.). Le mélange est agité une nuit puis extrait suivant [23].

Acétoxy-1 p-toluènesulfonyl-3 propène-2 (5). Obtenu suivant réf. 9 ou par acétylation de **3aE**. F 42–43°C. IR: ν 1748, 1650, 1600, 1380, 1320, 1300, 1280, 1240, 1145, 1085, 945, 812 cm^{-1} . RMN: δ 2.05 (3H, s), 2.41 (3H, s), 4.75 (2H, m), 6.49 (1H, d élargi, J 15 Hz); 6.96 (1H, d élargi, J 15 Hz); 7.30 (2H, d, J 8 Hz); 7.75 ppm (2H, d, J 8 Hz).

Hydrolyse de l'acétate (5). Une solution de l'acétate **5** (20 mg, 0.08 mmol) dans l'éthanol à 95% (3 ml) contenant du cyanure de sodium (10 mg, 0.2 mmol) est abandonnée une nuit à température ambiante. Après extraction, le brut de réaction fournit l'alcool **3aE** (14 mg) après chromatographie sur gel de silice.

Isomérisation $2aE \rightleftharpoons 2aZ$

Isomérisation photochimique: $2aE \rightarrow 2aZ$. Un barbotage d'argon est réalisé durant 15 min dans un tube en pyrex contenant l'aldéhyde **2aE** (20 mg) en solution dans l'acétone (20 ml). La solution est ensuite irradiée à λ 366 nm pendant 16 h. Après évaporation du solvant, le spectre RMN du brut réactionnel met en évidence la formation de l'aldéhyde **2aZ**: $2aE/2aZ = 0.6$.

Isomérisation par $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$: $2aZ \rightarrow 2aE$. Le mélange précédent de **2aE** + **2aZ** repris dans l'acétone (20 ml) est additionné de $\text{Pd}(\text{OCOFC}_3)_2$ (4.5 mg) puis laissé une nuit à température ambiante. Après traitement habituel, le spectre de RMN du brut réactionnel montre la présence exclusive de **2aE**.

Bibliographie

- 1 Pour des revues, cf. (a) R.A. Sheldon et J.K. Kochi, *Advan. Catal.*, 25 (1976) 272; (b) H. Mimoun, *J. Mol. Catal.*, 7 (1980) 1; *Pure Appl. Chem.*, 53 (1981) 2389; (c) G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, J. Wiley, New-York, 1980, p. 185; (d) R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, 20 (1983) 1; (e) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1983) II-345.
- 2 J. Muzart, P. Pale et J.P. Pete, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, (1981) 668
- 3 J. Muzart, P. Pale et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4567.
- 4 J. Muzart, P. Pale et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3577
- 5 Pour des revues, cf. (a) P.M. Maithls, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1971, Vol. 2; (b) P.M. Henry, *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, D. Reidel, Dordrecht, 1979; (c) J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1980; (d) J. Tsuji, *Synthesis*, (1984) 369.
- 6 B.M. Trost, N.R. Schmuft et M.J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5979 et réf. citées.
- 7 P.T. Lansbury, R.W. Erwin et D.A. Jeffrey, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 602.
- 8 M. Hirama, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1905.
- 9 K. Ogura, N. Shibuya et H. IIDA, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1519
- 10 H. Kotake, T. Yamamoto et H. Kinoshita, *Chem. Lett.*, (1982) 1331
- 11 P. Kocienski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, (1983) 945.
- 12 (a) M. Julia, A. Righini-Tapie et J.N. Verpeaux, *Tetrahedron* 39 (1983) 3283 et réf. citées; (b) M. Julia et J.N. Verpeaux, *Tetrahedron*, 39 (1983) 3289; (c) J.L. Fabre et M. Julia, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4311; (d) T. Cuvigny, C. Herve du Penhot et M. Julia, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4315; (e) T. Cuvigny, J.L. Fabre, C. Herve du Penhot et M. Julia, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4319; (f) A.G. Ibragimov, D.L. Minsker, R.A. Saraev et U.M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1983) 2333; *Chem. Abstr.*, 100, 85201x.

- 13 A. Jonczyk et T. Radwan-Pytlewski, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 919.
- 14 (a) M. Julia, M. Nel et L. Saussine, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) C17; (b) M. Julia, M. Nel, A. Righini et D. Uguen, *ibid.*, 235 (1982) 113.
- 15 (a) K. Inomota, T. Yamamoto et H. Kotake, *Chem. Lett.*, (1981) 1357; (b) R.V. Kunakova, R.L. Gaisin, M.M. Srazova et U.M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1983) 157; *Chem. Abstr.*, 98, 160.329r; (c) U.M. Dzhemilev, R.V. Kunakova et R.L. Gaisin, *ibid.*, (1983) 2337, *Chem. Abstr.*, 100, 51176c.
- 16 R. Hutchins et K. Learn, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 4380.
- 17 K. Hiroi, R. Kitayama et S. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 303.
- 18 P. Pale, Thèse de 3ème Cycle, Reims, 1982.
- 19 B.M. Trost et P.J. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3572.
- 20 J. Muzart et J.P. Pete, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 373.
- 21 M.F. Mirbach, M.J. Mirbach et A. Saus, *Chem. Rev.*, 82 (1982) 59.
- 22 (a) M. Roussel et H. Mimoun, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 5387; (b) H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer et R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1047.
- 23 E.J. Corey et J.W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2647
- 24 H. Yanagawa, T. Kato et Y. Kitahara, *Synthesis*, (1970) 257.
- 25 D.N. Jones et S.D. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 166.
- 26 K. Itsukawa, K. Kaneda et S. Teranishi, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 389.
- 27 Y. Tamaru, Y. Yamada, M. Kagotani, H. Ochiai, E. Nakajo, R. Suzuki et Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 4669
- 28 R.G. Brown et J.M. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 642.
- 29 T.F. Blackburn et J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 157.
- 30 P. Hütter, T. Butters, W. Winter, D. Handschuh et W. Woelter, *Liebigs Ann. Chem.*, (1982) 111.
- 31 C. Mahe, H. Patin, M.T. van Hulle et D.H.R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1981) 2504.
- 32 E. Keinan et Z. Roth, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 1769.
- 33 M.P. Crozet, J. Muzart, P. Pale et P. Tordo, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 191.
- 34 (a) E.W. Stern, *Chem. Commun.*, (1970) 736; (b) A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini et S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 417.
- 35 (a) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu et M. Okano, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 87; (b) T. Hosokawa, S. Inui et S. Murahashi, *Chem. Lett.*, (1983) 1081.
- 36 J.G. Hill, B.E. Rossiter et K.P. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3607.
- 37 R. Hüttel et H. Christ, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1439
- 38 Pour des exemples cf. (a) M. Barzagli, P. Luigi Beltrame, P. Dalla Croce, P. Del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana et G. Zecchi, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3807; (b) R.V.C. Carr, R.W. Williams et L.A. Paquette, *ibid.*, 48 (1983) 4976; (c) W.A. Kinney, G.D. Crouse et L.A. Paquette, *ibid.*, 48 (1983) 4986.
- 39 D.R. Burfield et R.H. Smithers, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3966.
- 40 R. Moreau, Y. Adam et P. Loiseau, *C.R. Acad. Sc. Paris Ser. C*, 287 (1978) 39.
- 41 K. Koosha, J. Berlan, M.L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1284.
- 42 F.G. Bordwell et T.G. Mecca, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5829.
- 43 J.S. Meek et J.S. Fowler, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3422.