

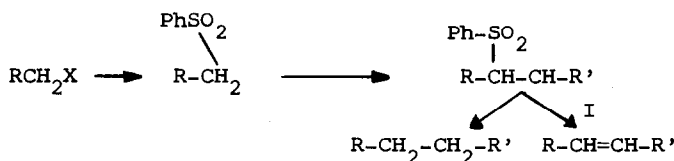
SYNTHESES A L'AIDE DE SULFONES V⁽⁺⁾ - METHODE DE SYNTHESE GENERALE DE DOUBLES LIAISONS.

Marc JULIA et Jean-Marc PARIS

Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie associé au CNRS (n° 32), 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 10 July 1973; received in UK for publication 23 October 1973)

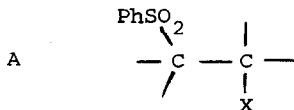
Il a été montré que la transformation d'un halogénure d'alkyle en sulfone permet la substitution en α par un autre halogénure d'alkyle et l'accès à des dérivés saturés ou éthyléniques (I) (1).



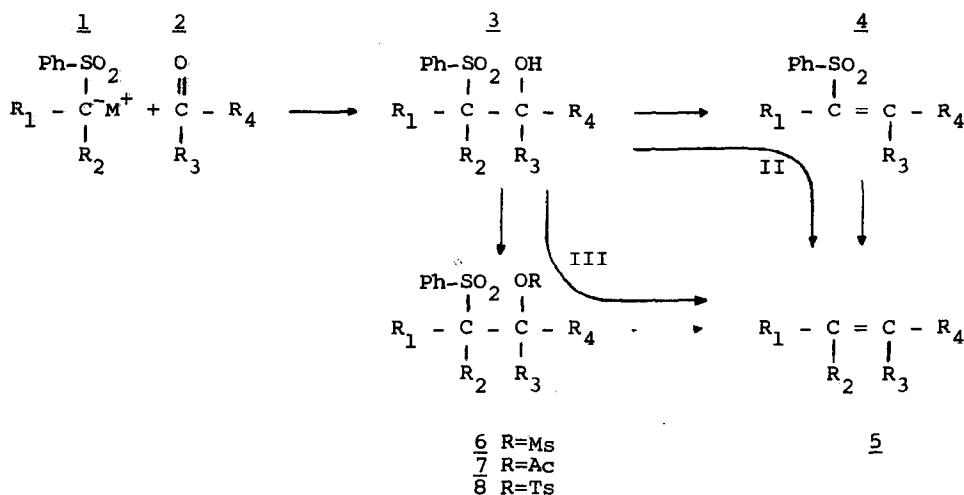
Cette méthode de synthèse d'oléfines ne s'applique efficacement que si les produits de départ contiennent des fonctions, carbonyles ou doubles liaisons par exemple, qui favorisent l'élimination dans le sens indiqué. Sinon, l'élimination basique est difficile (2) et la structure du produit final est ambiguë du fait des deux directions possibles pour l'élimination et de l'isomérisation éventuelle des oléfines obtenues dans les conditions violentes souvent nécessaires dans ces réactions (2,3).

Pour obtenir des oléfines de structure définie nous avons projeté de préparer des composés de type A et d'éliminer les restes PhSO₂ et X. Dans une première partie on étudiera l'élimination de X suivie de celle de PhSO₂ (voie II) ; dans une deuxième partie on étudiera l'élimination simultanée (voie III).

Les sulfones α -métalées 1 réagissent bien avec les dérivés carbonylés 2 pour fournir les sulfones alcools 3 (4) (dans l'éther-benzène si M=Mg, dans le THF-hexane si M=Li). Les rendements sont pratiquement quantitatifs à condition de travailler à basse température. Il a été en effet observé que la condensation est réversible dans le cas des sulfones lithiées et que l'équilibre est déplacé vers les produits de départ quand la température s'élève.



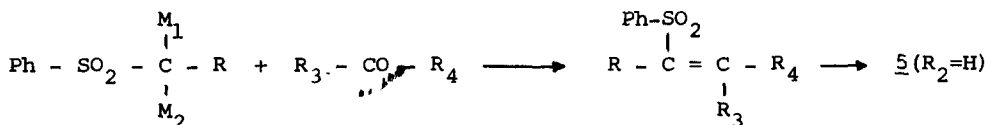
+ Synthèses à l'aide de sulfones IV : Bull. Soc. Chim. Fr., sous presse.



La déshydratation des sulfones alcools (où $\text{R}_2=\text{H}$) peut être effectuée soit par traitement par l'acide phosphorique chaud (5) soit par transformation en sulfone halogénée et déshydrohalogénéation (7). Nous avons obtenu de bons résultats en employant à froid l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine souvent recommandé pour les déshydratations d'alcools (6).

Cette voie d'accès aux sulfones éthyléniques est à comparer avec la réaction de sulfones deux fois métalées avec les composés carbonylés (8). Les sulfones éthyléniques obtenues ont ensuite été réduites en oléfines ; l'amalgame de sodium employé dans l'alcool bouillant par Dabby, Kenyon et Mason (9) est déjà très efficace à température ordinaire. Les oléfines sont obtenues avec des rendements élevés (Voir Tableau).

Tout récemment Pascali et Umani-Ronchi (10) ont réduit des sulfones éthyléniques de type 4



en oléfines trisubstituées par l'amalgame d'aluminium, ou l'hydrure de lithium et d'aluminium éventuellement associé au chlorure cuivrique.

Nous avons également étudié une variante de la méthode précédente (voie III) qui présente l'avantage de pouvoir s'appliquer encore à la synthèse d'oléfines tetrasubstituées alors que les précédentes ne peuvent conduire qu'à des oléfines portant trois substituants au maximum.

Les désulfonations réductrices des sulfones mettent en jeu très probablement le radical et l'anion du reste carboné. On pouvait donc espérer lors de la réduction des sulfones alcools elles-mêmes ou de certains dérivés convenables arriver directement à l'oléfine. On reconnaîtra un principe analogue à celui de la synthèse des oléfines d'après Cornforth (11).

Le traitement par l'amalgame de sodium dans l'alcool à température ordinaire de certaines sulfones alcools a effectivement fourni des quantités notables d'oléfines. Si l'on transforme la fonction alcool en mésylate 6 ou en acétate 7 ou en tosylate 8 (ce qui peut être fait directement sur le mélange réactionnel résultant de la condensation) on obtient les oléfines avec des rendements très élevés. Les rendements globaux à partir des sulfones et dérivés carbonylés initiaux étant en général supérieurs à 80%.

Cette méthode paraît être une addition utile à l'arsenal des méthodes connues pour la synthèse d'oléfines (pour des revues récentes voir 12, 13). Parmi les méthodes nouvellement publiées, celles de Sowerby et Coates (14) et celle de Jung, Sharma et Durst (15) qui utilisent d'une façon analogue à celle du présent travail respectivement le phényl thiométhyl lithium ou des sulfoxydes pour la synthèse d'oléfines à partir de cétones sont apparentées. L'acidité des protons en α des sulfones, supérieure à celle des protons en α des sulfures ou des sulfoxydes permet un plus grand domaine d'application.

| R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | Sulfone | Sulfone | Oléfine | 5 par réduction de : | | | |
|-----------------|-----------------|------------------------------------|--|---------|------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | alcool | éthylé- nique | | 3 ^c | 6 ^c | 7 ^c | 8 ^c |
| H | H | H | Ph | 80 | 95 | 70 ^b ; 53 ^c | | 85 | | |
| H | H | $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-C}$ | | | | | | 85 | | |
| CH ₃ | H | H | nC ₄ H ₉ | 70 | 80 | 70 ^b ; 39 ^c | 63 ^d | 80 | 79 | 64 |
| CH ₃ | H | H | (CH ₂) ₂ -CH=CMe ₂ | 98 | e | | 52 ^d | 80 | | |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | | | | | 52 | | |

^aRdt % par rapport à 3

^bRdt% de réduction de 4

^cRdt% par rapport à la sulfone et au composé carbonylé de départ.

^dIl se fait aussi de l'alcool provenant de la simple désulfonation de 3.

^eIl se fait plusieurs sulfones allyliques à côté des sulfones éthyléniques.

La stéréochimie de cette réaction est à l'étude.

REFERENCES

- 1 - M. Julia et D. Arnould, Bull. Soc. Chim. Fr., 743, 746 (1973).
- 2 - G.W Fenton et C.K. Ingold, J. Chem. Soc., 2338 (1929).
- 3 - A.K. Colter et R.E. Miller, J. Org. Chem., 36, 1848 (1971).
T.J. Wallace, J.E. Hofmann et A. Schriesheim, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2739 (1963)
R.A. Bartsch et J.F. Bunnett, ibid, 91, 1376 et 1982 (1969).
- 4 - L. Field, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3919 (1952).
L. Field et J.W. Mc Farland, ibid, 75, 5582 (1953).
L. Field et L.T. Boyd, J. Org. Chem., 26, 1787 (1961).
J.W. Mc Farland et D.N. Buchanan, ibid, 30, 2003 (1965).
- 5 - L. Field, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3919 (1952)
W. Baliah et S P. Shanmuganathan, J. Org. Chem., 23, 1233 (1958).
- 6 - K.L. Rinehart, Jr. et E.G. Perkins, Organic Syntheses, J. Wiley and Sons, New York, vol. 4, p. 444.
- 7 - W.E. Truce et T.C. Kingler, J. Org. Chem., 35, 1834 (1970).
- 8 - V. Pascali, N. Tangari et A. Umani Ronchi, J. Chem. Soc., Perkin I, 1166 (1973).
- 9 - R.E. Dabby, J. Kenyon et R.F. Mason, J. Chem. Soc., 4881 (1952).
- 10 - V. Pascali et A. Umani Ronchi, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 331 (1973).
- 11 - J.W. Cornforth, Mrs R.H. Cornforth et K.K. Mathew, J. Chem. Soc., 112 (1959)
- 12 - D.J. Faulkner, Synthesis, 175 (1971)
- 13 - Mrs J. Reucroft et P.G. Sammes, Quart. Rev., 25, 135 (1971).
- 14 - R.L. Sowerby et R.M. Coates, J. Amer. Chem. Soc., 94, 4758 (1972).
- 15 - F. Jung, N.K. Sharma et T. Durst, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3470 (1973).