

SYNTHESE A L'AIDE DE SULFONES VI⁺. ADDITION OXYDANTE DE PHENYL METHYL SULFONE METALEE SUR DES DOUBLES LIAISONS ISOLEES.

Marc JULIA et Lucien SAUSSINE

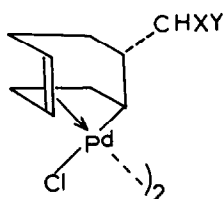
E.N.S., Laboratoire de Chimie (associé au CNRS n° 32), 24, rue Lhomond, 75231 PARIS CEDEX 05, France.

(Received in France 11 July 1974; received in UK for publication 16 August 1974)

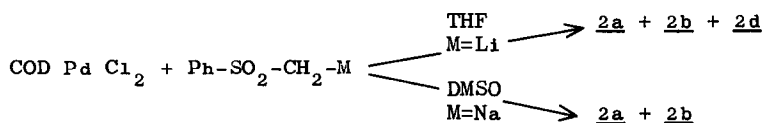
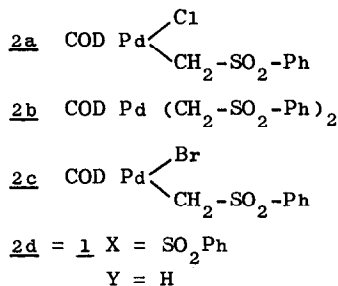
Les doubles liaisons carbone-carbone isolées ne réagissent pas en général avec les réactifs nucléophiles. Cependant la coordination avec des ions métalliques peut rendre ces réactions possibles (1).

Les sels de palladium entre autres ont permis la méthylation d'oléfines avec un faible rendement par le méthyl Grignard (2) ou mieux en partant d'organocobaltiques (3).

Les diènes-1,5 par contre se prêtent bien aux additions d'anions. L'anion malonate s'additionne efficacement sur une des doubles liaisons du cyclo-octadiène-1,5 dichloropalladium (COD Pd Cl₂) (4) pour donner un complexe 1a qui peut évoluer de différentes façons. D'autres nucléophiles comme le méthyl-lithium peuvent attaquer sur le palladium et non sur l'une des doubles liaisons (5).



1a X = Y = COOEt



Lorsqu'on traite le COD Pd Cl₂ par la phényl méthyl sulfone lithiée dans le THF on obtient les 3 complexes 2a 40%, 2b 10%, 2d 20%. Seuls les 2 premiers ont été isolés purs. Ils sont stables à l'air et à l'humidité et dans le THF bouillant. Les données analytiques et spectrales leur font attribuer les structures indiquées.

La réaction dans le DMSO avec des proportions stoechiométriques de la phényl méthyl sulfone sodée sur le cyclooctadiène-1,5 dichloro palladium à 25°C conduit seulement à un mélange de 2a (65%) et 2b (35%). La réaction avec 2 fois plus de sulfone fournit uniquement le complexe 2b (90%). Le chauffage à 70°C dans ce solvant détruit le complexe 2a. Le traitement de 2b par l'acide chlorhydrique fournit 85% de 2a. L'acide bromhydrique fournit l'analogue bromé 2c. La réduction de 2a par le borohydrure de sodium fournit la quantité théorique de phényl méthyl sulfone. Le troisième complexe 2d n'a pas été obtenu pur mais la réduction par

⁺ n° V : M. Julia et J.M. Paris, Tetrahedron Letters, 4833 (1973)

