

SYNTHESES A L'AIDE DE SULFONES VII<sup>+</sup>. OUVERTURE STEREOSELECTIVE D'ALCOOLS CYCLOPROPANIQUE TERTIAIRES.

Marc JULIA et Jean-Marc PARIS

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 ;6 August 1974)

La stéréosélectivité des réactions est souvent gouvernée par la différence d'encombrement entre des groupes présents dans la molécule. Pour des groupes hydrocarbonés cette différence est souvent faible. Par exemple la synthèse de doubles liaisons à partir d'alcools  $\alpha$ -cyclopropaniques tertiaires n'est stéréosélective que pour des alcools secondaires ou acétyléniques (1, voir cependant 2) où la différence d'encombrement entre les substituants est grande.

La présence d'un substituant de type Ph-SO<sub>2</sub> sur un alkyle doit augmenter considérablement son volume. Elle pourrait apporter la stéréosélectivité. En effet le groupe phenyl sulfonyle est encombrant :  $\Delta G = 2,5$  Kcal/mole (3). Sa présence en  $\alpha$  rend stéréosélective la réduction de cétones (4). Il provoque une tension frontale (front strain) importante dans les sulfonates d'alcools tertiaires (5).

On a étudié la stéréochimie des doubles liaisons fournies par ouverture acide des sulfones alcools 1.

Celles ci sont aisément préparées à partir de sulfones  $\alpha$ -lithiées (BuLi, THF) et de cyclopropyl cétones. Le traitement par HBr, ZnBr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O conduit aux bromures 2 X=Br qui cristallisent dans la plupart des cas. Le groupe X=Br a pu être aisément et sans modification de la stéréochimie transformé en acétoxy, formyloxy ou hydroxy. Les résultats rassemblés dans le tableau font apparaître que :

1) La stéréosélectivité est très forte quand on utilise le groupe phenylsulfonyle pour "grossir" l'alkyle qui est déjà aussi gros ou plus gros que l'autre.

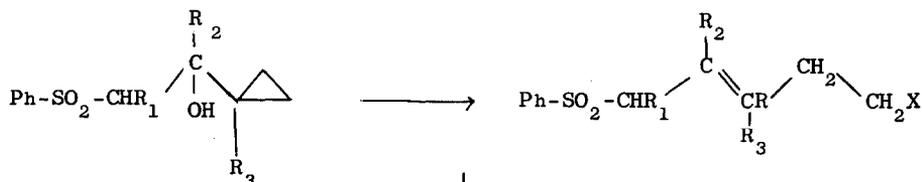
2) En grossissant l'alkyle le plus petit, on peut le faire devenir plus gros que l'autre. La stéréosélectivité est alors moins grande mais on peut isoler l'isomère pur grâce à sa tendance à la cristallisation.

3) On peut faire de cette façon des doubles liaisons tri- ou même tétrasubstituées.

Les sulfones allyliques 2 fonctionnalisées par X sont ainsi aisément accessibles de façon stéréosélective. Une réaction importante est naturellement le remplacement du groupe Ph-SO<sub>2</sub> par l'hydrogène, on aurait ainsi utilisé le groupe phénylsulfonyle pour grossir "temporairement" un groupe alkyle. La réaction de Diels Alder avait été utilisée pour grossir un groupe vinyloxy d'une façon analogue (7) et la complexation au chrome pour masquer un côté d'un phényle (8). La réduction du groupe phénylsulfonyle régénère l'alkyl initial. Toutefois suivant les substrats et/ou les conditions, le produit attendu est accompagné d'une quantité très faible ou notable de l'isomère allylique.

<sup>+</sup>n° VI - M. Julia et L. Saussine, Tetrahedron Letters, 0000 (1974)

Ces résultats et d'autres réactions des sulfones 2 seront publiés ultérieurement.



<u>1</u>				<u>2</u>	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rdt	E (Rdt %)	Z(Rdt %) <sup>++</sup>
H	Me	H	95	X=Br, 88, F=54-5° X=OCOCH <sub>3</sub> X=COOH, <sup>3</sup> 95, F=57-7,5° X=OH, 100	4
H	Et	H	97	X=Br, 83, F=45-6° X=COOH, 100 X=OH, 100	9,3
Me <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub>	Me	H	85	X=Br, 100, F=33-35° X=COOH, 54 X=OH, 97	0
H	Me <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	H	99	X=Br <sup>+</sup> , 73 (48 isolé F=48-51°) X=COOH, 100 X=OH, 100	18
H	Me	Me	100	X=Br, 91 X=COOH, 98 (64 isolé F=69-72°) X=OH, 95	0 (par RMN)

<sup>+</sup>Dans les bromures E et Z, la double liaison éloignée de la fonction sulfone est hydratée. La déshydratation s'effectue lors du passage aux esters.

<sup>++</sup>déterminé par RMN et isolement (CCM)

#### REFERENCES

1. D.J. Faulkner, Synthesis, 175 (1971) ; J.Reucroft & P.G. Sammes, Quat. Rev., 25, 135 (1971).
2. H. Nakamura, H. Yamamoto & H. Nozaki, Tetrahedron Letters, 111 (1973).
3. E. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal & G.A. Morrison, Conformational Analysis, J. Wiley & Sons, N.Y. (1965)
4. a) J. Weinstock, R.G. Pearson & F.G. Bordwell, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3468 (1956) ; b) W.E. Truce & T.C. Klingler, J. org. Chem., 37, 1834 (1970).
5. J. Slutsky, R.C. Bingham, P.v.R. Schleyer, W.E. Dickason & H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 96, 1969 (1974)
6. J.D. Roberts & R.H. Mazur, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2509 (1951)
7. M. Julia, M. Caput & Ch. Descoins, Bull. Soc. Chim. Fr., 2135 (1955)
8. G. Jaouen & R. Dabard, Tetrahedron Letters, 1015 (1971)