

SYNTHESES A L'AIDE DE SULFONES XIII⁺
TRANSPOSITIONS STEREOSELECTIVES DES ALCOOLS α -ALLYLIQUES β '-SULFONES.

Marc JULIA et Dominique DEPREZ

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., associe au C.N.R.S. n° 32, 24, rue Lhomond,
75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 29 October 1975; received in UK for publication 15 December 1975)

La transposition homoallylique des alcools α -cyclopropaniques β -sulfones a permis d'obtenir des doubles liaisons trisubstituées, et même tetrasubstituées, avec une grande stereoselectivite (1). Dans les conditions employées : HBr a 48% aqueux, separation d'un produit souvent cristallisé, le contrôle etait cinétique. La stereoselectivite a ete attribuee au grossissement d'un des substituants alkyl par le groupe sulfonyl volumineux (2). On sait que le groupe sulfonyl est facilement separe par reduction.

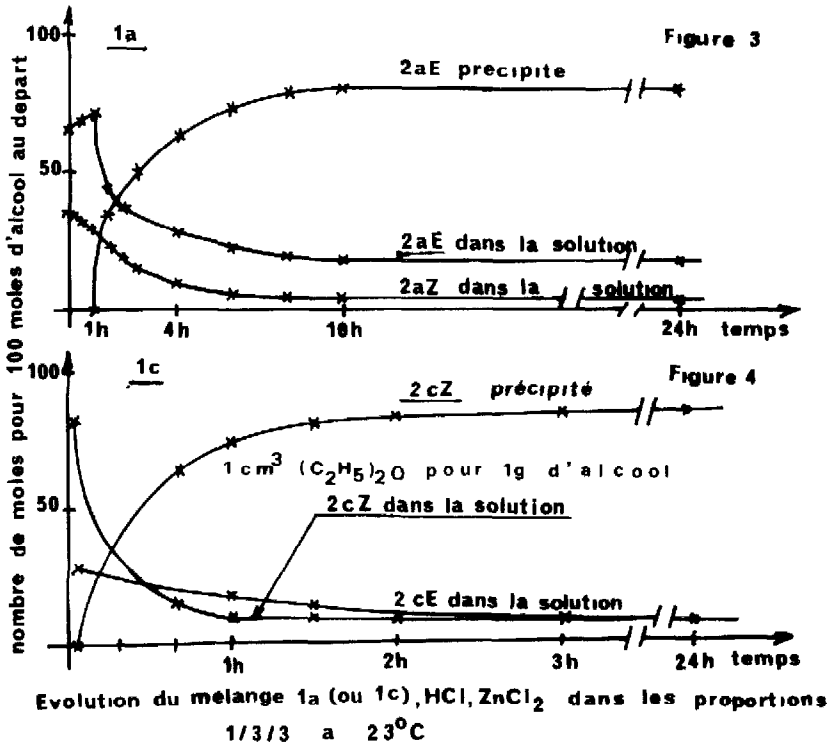
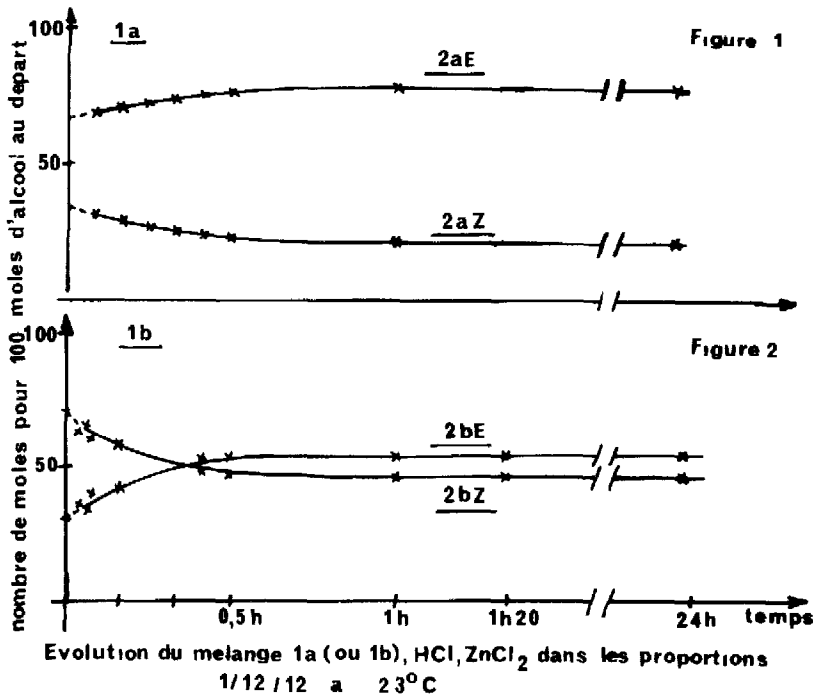
Pour savoir si les groupes sulfones exerceraient une influence analogue sur la stereochemie de la transposition allylique, nous avons prepare les alcools 1a-c a partir des methyl aryl sulfones lithiees et des alkyl vinyl cetones appropriées.

L'action sur les alcools 1 des acides HCl $d = 1,19$ (12N), HBr $d = 1,49$ (8,8N), HI $d = 1,70$ (7,6N) à temperature ordinaire (rapport molaire HX/alcool 1 compris entre 6 et 24) conduit souvent a une phase liquide homogene des l'addition, puis a la separation quasi quantitative des deux isomeres primaires 2 E et 2 Z sous forme d'une huile ou d'un produit solide, selon les cas. L'action des trois acides ci-dessus (comme d'ailleurs celle de l'acide formique/formiate de sodium a reflux) a fourni des melanges de composition E/Z (établie par RMN et confirmée par CCM preparative) de 60/40 pour 2a, environ 30/70 pour 2b et 2c. L'addition d'ether pour maintenir le milieu homogene ne modifie pas ces rapports. On a verifié que le contrôle etait cinétique. On transforme stereospecificquement les halogenures en formiates dans les conditions indiquées.

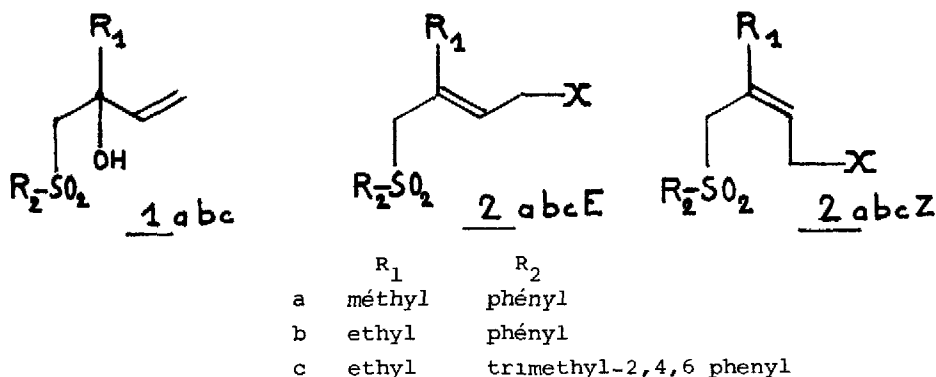
Les stereochemies E et Z ont ete attribuees :

- par hydrogenolyse (NaHg, alcool) des alcools 2b X=OH, E et Z et 2c X=OH, Z en methyl-3 pentène-2 ol-1 E et Z et comparaison avec des echantillons authentiques aimablement fournis par le Professeur J.F. Normant (3) ;
- par determination aux rayons X de la structure des bromures 2c, E et Z (4),

⁺Memoire n° XII : Marc JULIA et Carlo BLASIOLI, Bull. Soc. chim., à paraître.



- par comparaison des signaux RMN ^1H et ^{13}C ou des différences systématiques ont été observées.



L'addition aux acides HCl, HBr et HI ci-dessus des halogénures de zinc correspondants (reactifs de Lucas (5)), permet de travailler en milieu homogène.

Quand on traite les alcools 1 par des quantités suffisantes de ces reactifs (HCl ou HBr), on observe leur transformation rapide en halogénures 2. Les proportions E/Z varient avec le temps (fig. 1 et 2). Les extrapolations aux temps 0 et infini fournissent respectivement les valeurs E/Z correspondant à un contrôle cinétique ou thermodynamique.

L'alcool 1c a été synthétisé pour examiner l'effet d'une augmentation du volume du groupe sulfone : cette modification n'a pas eu d'influence notable sur les proportions E/Z.

On retrouve les valeurs cinétiques résultant des expériences avec HX sans ZnX_2 . Les valeurs thermodynamiques sont sensiblement différentes, le rapport E/Z est parfois inverse. Les raisons de ces différences sont à l'étude. Dans tous les cas, on obtient des mélanges. La stéréosélectivité, bien que parfois notable, n'excede pas 80%.

Des résultats très différents sont obtenus si on traite les hydroxysulfones 1 par un tel mélange "équilibrant" pris en quantité insuffisante pour garder en solution les halogénures formes. On voit alors, pour 1a et 1c, se déposer au bout de quelque temps des cristaux d'un halogénure stéréochimiquement pur. La quantité augmente peu à peu, jusqu'à constituer un rendement souvent élevé. La solution surnageante contient le complément à 100% sous forme d'un mélange des halogénures 2 E et 2 Z dans les proportions de l'équilibre.

La figure (3) illustre le cas de 1a avec HCl/ ZnCl_2 . On voit :

- 1) qu'une telle expérience fournit avec un rendement de 80% l'halogénure 2a E ($\text{X}=\text{Cl}$) (6) cristallise, par simple essorage et lavage des cristaux à l'eau ;
- 2) que le traitement du mélange réactionnel total fournit le même halogénure avec un rendement de 100% et une pureté stéréochimique E/Z = 96/4. On pourrait

probablement améliorer encore ce dernier rapport en diminuant la quantité de réactif acide.

Si l'on sépare la solution surnageante saturée en 2a E et 2a Z et lui ajoute un mélange de 2a E et 2a Z (60/40), ce mélange, insoluble, est transformé en 80 h à t. ord. en isomère 2a E pur à 95%.

L'action du même mélange HCl, ZnCl₂ sur 1c (fig. 4) conduit à des résultats analogues mais, cette fois, c'est l'isomère Z qui se sépare pur, avec un rendement de 85%. L'équilibre dans ce cas est à 50/50. Le traitement du milieu réactionnel total fournit (100%) le produit Z avec une pureté stéréochimique de 92%.

Ces phénomènes rappellent une transformation asymétrique de "2ème espèce" (7). Il semble qu'ici la propriété importante du groupe sulfonyle est d'élever le point de fusion des composés isomérisables pour que ce processus puisse jouer. Le remplacement du groupe phényle par un groupe mésityle a élevé les points de fusion d'environ 50°. Beaucoup d'autres cas d'application sont à étudier ainsi que les raisons pour lesquelles l'un ou l'autre isomère cristallise préférentiellement.

Nous remercions le Docteur J. Jacques pour d'intéressantes discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Julia et J.M. Paris, Tetrahedron Letters, 3445 (1974)
- (2) a E. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal et G.A. Morrison, Conformational Analysis, J. Wiley and Sons, N.Y. (1965)
 b J. Weinstock, R.G. Pearson et F.G. Bordwell, J. amer. chem. Soc., 78, 3468 (1956)
 c W.E. Truce et T.C. Klingler, J. org. Chem., 37, 1834 (1970)
 d J. Slutsky, R.C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W.E. Dickason et H.C. Brown, J. amer. chem. Soc., 96, 1969 (1974)
- (3) J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, Tetrahedron Letters, 2407 (1973)
- (4) Nous remercions les Dr B. et C. Rérat qui ont bien voulu effectuer cette détermination (à paraître)
- (5) H.J. Lucas, J. amer. chem. Soc., 52, 802 (1930)
- (6) W.E. Truce, C.T. Goralski, L.W. Christensen et R.H. Bavry, J. org. Chem., 35, 4217 (1970)
- (7) M.M. Harris, Progress in Stereochemistry, 7, 157 (1958), W. Klyne et P.B.D. de la Mare, Ed. Butterworth's London.
 E. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, Mc Graw Hill, New York, p. 42 (1962).