

ADDITION NUCLEOPHILE SUR LES SELS DE DIMETHYL (ARYL-1, CYANO-1, CARBOMETHOXYMETHYL)SULFONIUM.  
 FRAGMENTATION HOMOLYTIQUE DES SULFURANES OBTENUS.

Georges Morel, Evelyne Marchand et André Foucaud<sup>\*</sup>

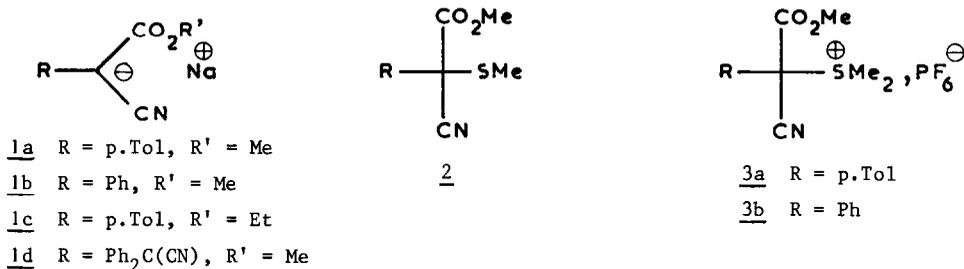
Groupe de Recherches de Chimie Structurale, associé au CNRS,  
 Campus de Beaulieu, 35042 Rennes France.

*The reaction of a cyanoacetic ester anion with the title sulfonium salts gives re-combination products of radicals arising from the decomposition of the intermediate  $\sigma$ -sulfurane.*

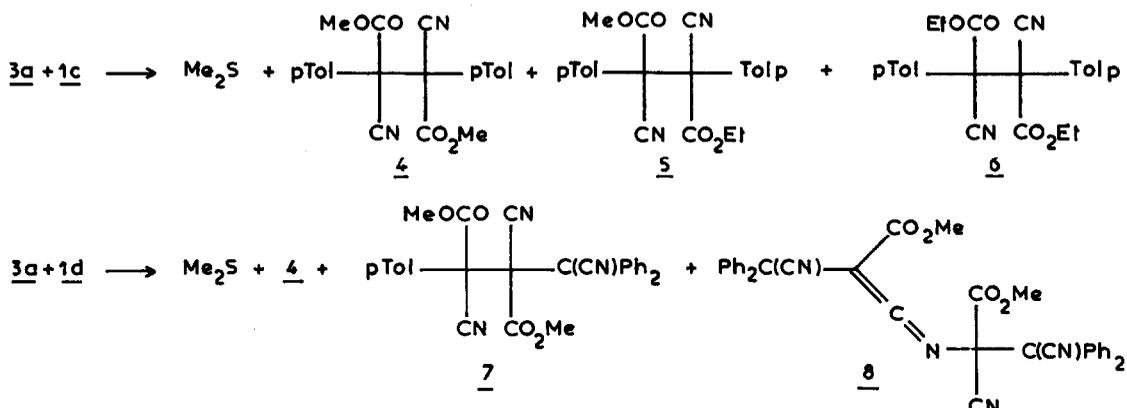
L'action d'une base sur un sel de sulfonium peut entraîner la formation d'un ylure ou une élimination  $E_2$  <sup>(1)</sup>. Lorsque la base est suffisamment nucléophile, elle provoque le déplacement d'un sulfure <sup>(2)</sup> ou la formation d'un  $\sigma$ -sulfurane résultant d'une addition sur l'atome de soufre <sup>(9)</sup>. Cet intermédiaire, généralement instable, se décompose le plus souvent par un processus hétérolytique <sup>(3)</sup>. Un mécanisme homolytique semble limité aux arylalcoxysulfuranes <sup>(4)</sup>. Une fragmentation concertée est proposée pour les sulfuranes obtenus à partir des organolithiens et des sels de triarylsulfonium <sup>(5)</sup>.

Nous décrivons ici une évolution radicalaire, sous l'action de certains nucléophiles, des hexafluorophosphates de diméthylsulfonium 3a et 3b qui présentent pourtant un groupe partant sous la forme d'un anion très stabilisé. Le choix du substituant paratolyle (p.Tol) simplifie l'étude de ces réactions en excluant les couplages radicalaires en position para <sup>(6)</sup>.

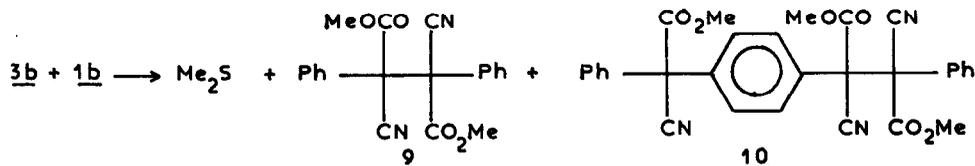
Les sels 3 sont préparés par sulfénylation des anions 1a et 1b, à l'aide du N-méthylthiosuccinimide, puis alcoylation des sulfures 2, par  $Me_3O^+ PF_6^-$ , dans l'acétonitrile anhydre <sup>(7)</sup>. Ce sont des composés cristallisés et stables (3a, F = 158°C ; 3b, F = 196°C).



Lorsqu'il est traité par 1c, dans le THF à 20°, 3a donne très rapidement Me<sub>2</sub>S et un mélange des composés 4, 5 et 6, dans les proportions 1/2/1 (deux diastéréoisomères dans chaque cas). Une réaction analogue est observée à partir de 3a et du carbanion 1d, conduisant à Me<sub>2</sub>S et aux esters 4, 7 et 8. Ces composés sont caractérisés par leurs spectres IR, RMN et de masse. Les dimères 4 <sup>(6)</sup>, 6 et 8 sont identiques à des échantillons préparés en oxydant 1a, 1c et 1d par PhI(OAc)<sub>2</sub> <sup>(8)</sup>. Dans les conditions utilisées, nous avons vérifié que 4, 6 et 8 ne proviennent pas de la décomposition des diesters 5 ou 7.



Ces résultats peuvent s'interpréter par la fragmentation homolytique d'un sulfurane intermédiaire formé selon (a), suivie d'un couplage des divers radicaux (schéma 1). La réaction (b) pourrait également être envisagée, éventuellement comme une étape supplémentaire dans la formation du sulfurane. Mais (b) nous semble moins probable, un seul exemple de transfert d'électron ayant été mis en évidence entre un anion et un sel de paranitrobenzylidiméthylsulfonium<sup>(11)</sup>. Le mécanisme par radicaux est prouvé en opposant 1b au sel de sulfonium 3b. On obtient le dimère 9 (90 %) et divers oligomères (10 %) caractéristiques d'une recombinaison radicalaire<sup>(6)(8)</sup>. Après son enrichissement dans le mélange, le trimère 10 (un isomère) est identifié par RMN<sup>(6)</sup> et spectrographie de masse ( $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6$ ; M.Calc. 521,158672; tr. 521,1571).



En présence d'un sel de sulfonium, le *n*-butyllithium peut se comporter comme un nucléophile ou comme une base<sup>(9)</sup>. Nous avons constaté qu'il présente une réactivité exclusivement nucléophile vis à vis des sels 3a et 3b qui sont respectivement transformés en dimères 4 et 9 (Rdt 85 %), dans le THF à la température ambiante. A partir de 3b, certains oligomères, dont le trimère 10, sont également trouvés en faible quantité.

La stoechiométrie de la réaction est une mole de *n*-BuLi pour un équivalent de 3a, ce qui exclut la possibilité d'une décomposition ionique du sulfurane (schéma 1), suivie de l'addition de l'anion 1a ainsi formé sur le sel 3a restant. Toutefois, les produits d'évolution de l'intermédiaire  $\text{Me}_2\text{S}^-\text{Bu}$  ne sont pas mis en évidence. Le radical  $\text{pTol}-\dot{\text{C}}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Me}$  est uniquement dimérisé dans ce cas.

Dans les mêmes conditions,  $\text{NEt}_3$  en excès déprotone le sel 3a et conduit à l'ylure 11. Ce dernier, non isolé, se transforme très rapidement<sup>(7)</sup> en un mélange des composés 12 et 13 (schéma 2). L'ester 12, résultat de la transposition de type Sommelet-Hauser, est identifié par sa réduction, à l'aide du nickel de Raney, en 2,4-diméthylphénylcyaanoacétate de méthyle<sup>(10)</sup>. Le céténimine 13 est caractérisé par spectroscopie IR ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}=2041 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{O}}=1700 \text{ cm}^{-1}$ ).

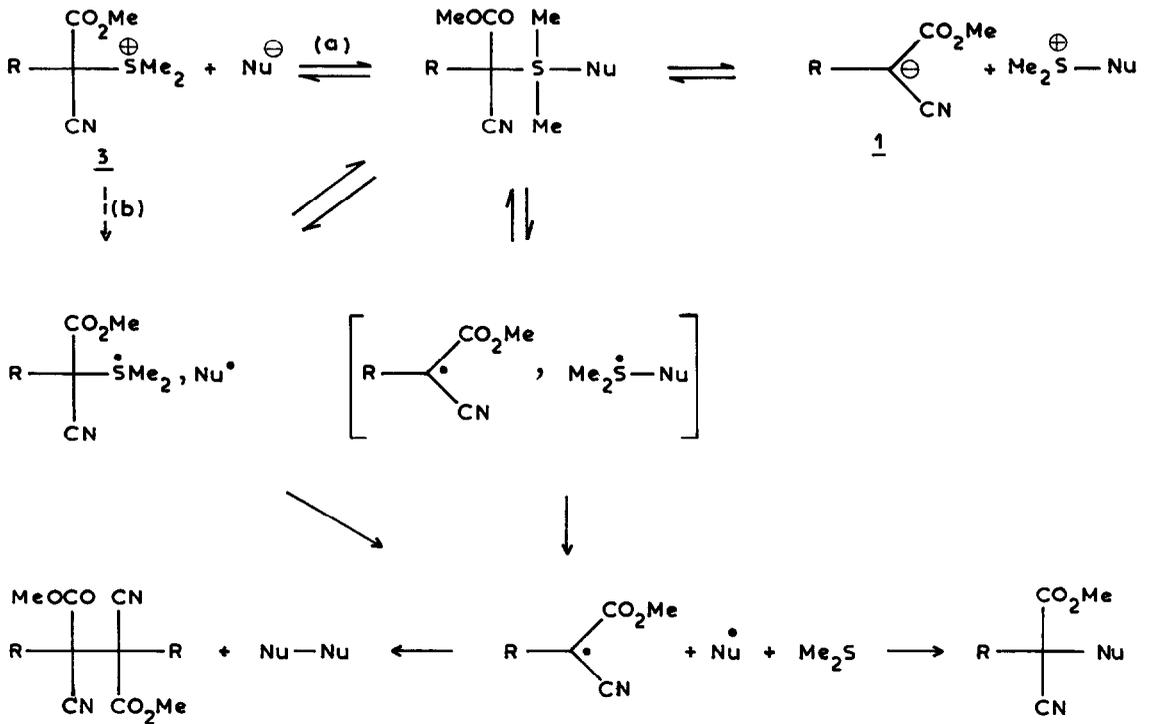


Schéma 1 (Nu<sup>⊖</sup> = Bu<sup>⊖</sup> ou anions 1b, 1c, 1d ; Nu-Nu isolés = 9, 6 ou 8)

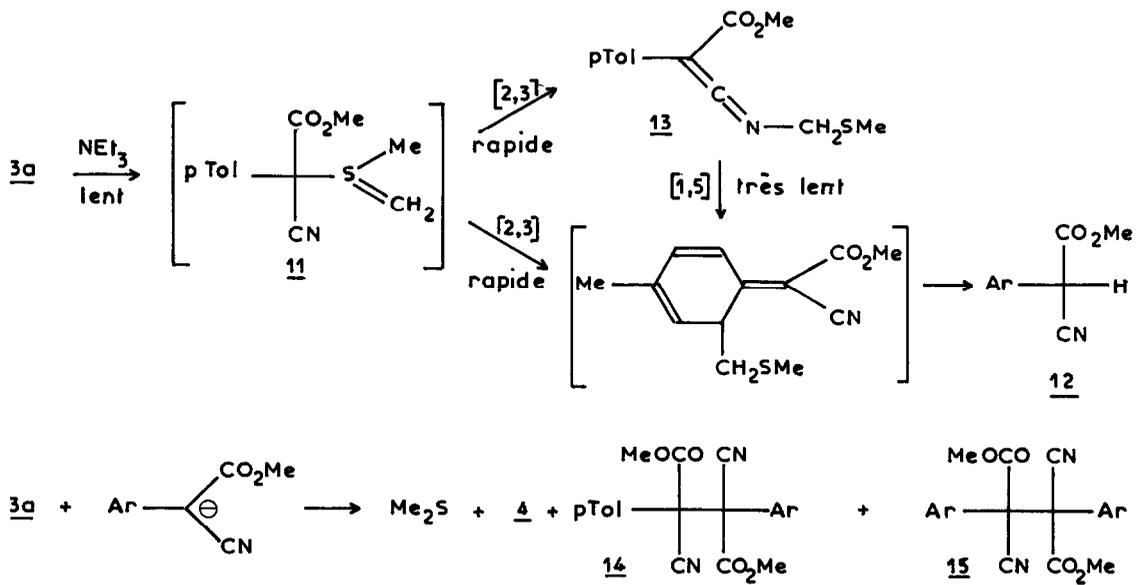


Schéma 2 (Ar = p-Me (O-MeSCH<sub>2</sub>) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Mais 12 et 13 évoluent dans le milieu réactionnel, ce qui complique les résultats observés. 12 se trouve en milieu basique et donne un anion qui participe à la formation d'un nouveau sulfurane, en présence du sel de sulfonium 3a n'ayant pas encore réagi. Le céténimine 13 se réarrange lentement en ester 12, probablement par une sigmatropie [1,5] suivie d'une aromatisation (schéma 2). Finalement, et quel que soit le sens d'addition, l'action de  $\text{NET}_3$  sur 3a conduit à un mélange de diméthylsulfure et des composés 4, 14, 15 et 13 (celui-ci donnant 12 après quelques jours à la température ambiante).

Nous avons vérifié que l'anion de 12, opposé au sel 3a, donne effectivement  $\text{Me}_2\text{S}$  et les esters 4, 14 et 15. Après séparation chromatographique, sur couches minces, 14 et 15 sont identifiés par RMN et spectrographie de masse. Le composé 15 est également préparé en oxydant 12 par  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  dans un milieu basique (6).

En conclusion, nous avons mis en évidence un processus de décomposition homolytique des sulfuranes résultant d'une addition nucléophile sur les sels 3. Ce mode de fragmentation est rarement rencontré dans la littérature.

#### Bibliographie

- 1 - J.P. Marino dans "Topics in Sulfur Chemistry", Sulfur Containing Cations, 1, 41, Ed. A. Senning, Georg Thieme Publishers, Stuttgart (1976).
- 2 - C.J.M. Stirling dans "Organic Chemistry of Sulfur", Sulfonium Salts, 497, Ed. S. Oae, Plenum Press, New York (1977).
- 3 - J.G. Tillett, Chem. Rev., 76, 747 (1976).
- 4 - J.W. Knapczyk et W.E. McEwen, J. Amer. Chem. Soc., 91, 145 (1969).  
R.J. Arhart et J.C. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5003 (1972).
- 5 - R.W. La Rochelle et B.M. Trost, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6077 (1971).  
B.M. Trost et H.C. Arndt, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5288 (1973).  
D. Harrington, J. Weston, J. Jacobus et K. Mislow, J.C.S. Chem. Comm., 1079 (1972).
- 6 - H.A.P. De Jongh, C.R.H.I. De Jonge et W.J. Mijs, J. Org. Chem., 36, 3160 (1971).
- 7 - G. Morel, S. Khamsitthideth et A. Foucaud, J.C.S. Chem. Comm., 274 (1978).
- 8 - A. Seveno, G. Morel, A. Foucaud et E. Marchand, Tetrahedron Letters, 3349 (1977).
- 9 - B.M. Trost et L.S. Melvin Jr, "Sulfur Ylides", Academic Press, New York, 14 (1975).
- 10 - H.A.P. De Jongh, C.R.H.I. De Jonge, H.J.M. Sinnige, W.J. De Klein, W.G.B. Huysmans, W.J. Mijs, W.J. Van Den Hoek et J. Smidt, J. Org. Chem., 37, 1960 (1972).
- 11 - G.A. Russell et W.C. Danen, J. Amer. Chem. Soc., 90, 347 (1968).

(Received in France 2 June 1978; received in UK for publication 24 July 1978)