

## Préparation aisée de sels de sulfonium

par Bernard BADET et Marc JULIA

Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie,  
24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

Abstract : Various acids bring about the alkylation of aliphatic and aromatic sulphides by alcohols.

Les sels de sulfonium, et en particulier leurs ylures, sont de précieux intermédiaires en synthèse organique. L'alkylation des sulfures par un halogénure d'alkyle constitue une voie d'accès commode pour les premiers termes, mais cette réaction perd très vite de son efficacité pour les termes supérieurs. On a recours alors à des alkylants puissants comme les sels d'oxonium ou les halogénures d'alkyle en présence de sels d'argent (1-6). Les trifluorométhanesulfonates (triflates) ont été recommandés (7), en particulier car ils ne provoquent pas de transposition dans le squelette alkylant. La littérature signale en outre quelques cas où l'alkylation de sulfures a pu être observée par action des alcools eux-mêmes en présence d'acides minéraux forts. L'acide sulfurique avec (8a) ou sans (8b) acide acétique, et l'acide perchlorique (9a-9f) à chaud et anhydre ont été utilisés. Toutefois, cette dernière technique n'est pas sans danger.

Nous avons observé récemment l'alkylation de doubles liaisons carbone-carbone par le diméthylvinylcarbinol en présence d'acide trifluoroacétique (10) dans des conditions très douces. Ceci nous a conduits à reprendre la question de l'alkylation des sulfures par les alcools. Nous avons été encouragés dans cette voie par les résultats récents observés par Yajima et al. (11) : la méthionine est méthylée à froid par l'anisole en présence d'acide méthanesulfonique.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 montrent qu'il est possible d'alkyler les sulfures aliphatiques, même allyliques, avec des alcools divers. On peut opérer avec ou sans solvant ; les acides recommandés sont  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (TFA),  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (MSOH),  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (TFMS).

Tableau I

Sulfure mmoles	Alcool ou ether	Acide mmoles	Solvant cm	Du- rée (h)	Temp. (°C)	Rdt (a) %	F (°C)	Observations (réf)
Me <sub>2</sub> S	20 MeOPh	10 MSOH	-	66	20	73	194-7	F <sub>198-200°C</sub> (15)
nPr <sub>2</sub> S	20 nPROH	200 HClO <sub>4</sub> 65%	-	60	120 (b)	42	168-168,5	F <sub>155-7°C</sub> (9F) F <sub>155-7°C</sub> (9F) C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> SClO <sub>4</sub>
nPr <sub>2</sub> S	10 nPROH	20 MSOH	-	15	70	84	167	-
iPr <sub>2</sub> S	10 iPROH	40 MSOH	-	85	115	63	194-5 (déc)	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> SClO <sub>4</sub>
						69	220-5 (déc)	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> SBF <sub>4</sub>
Me <sub>2</sub> S	20 tBuOH	10 HClO <sub>4</sub> 65% aq	-	60	20	32	193-5 (déc)	F <sub>196-7</sub> (12) C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> SClO <sub>4</sub>
Me <sub>2</sub> S	20 tBuOH	10 HBF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	20	72	218-20 (déc)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> SBF <sub>4</sub>
Allyl <sub>2</sub> S	10 tBuOH	10,6 HBF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	20	41	85-7	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> SBF <sub>4</sub>
Allyl <sub>2</sub> S	10 tBuOH	10,6 HClO <sub>4</sub> 65% aq	-	15	0..+20	59	91-92,5	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> SClO <sub>4</sub>
Me <sub>2</sub> S	20 AllylOH	10,3 HBF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	60	94	huile	(e)
Lauryl <sub>2</sub> S	10 AllylOH	20 HBF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	20	75	62-5	C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> SBF <sub>4</sub>
Me <sub>2</sub> S	20 DMVC (f)	10 TFA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	80	95	huile	(k)
Me <sub>2</sub> S	20 DMVC	10 HBF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	18	82	67-9	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> SBF <sub>4</sub> F <sub>117-8°C</sub> (5) =
Pr <sub>2</sub> S	0,5 DMVC	0,5 TFA	CDCl <sub>3</sub>	0,5	7	75	huile	(h)
Lauryl <sub>2</sub> S	10 DMVC	20 TFA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	24	95	huile	C <sub>31</sub> H <sub>59</sub> SO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , 1,2CF <sub>3</sub> COOH
Prényl S	10 DMVC	21 TFA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	20	100	huile	transformé en fluo- borate
"	"	"	"	15	20	75	huile	(j)
"	"	20 HBF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	2	40	huile	(j)
Prényl <sub>2</sub> S	10 DMVC	21 TFA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	7	52	huile	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> SO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , 1,4 CF <sub>3</sub> COOH

- (a) Rendement en produit isolé calculé par rapport au sulfure sauf dans le cas de  $\text{Me}_2\text{S}$  où il est calculé par rapport à l'agent alkylant.
- (b) Entraînement azéotropique de l'eau au Dean-Stark. Expérience faite par comparaison, l'usage d'acide perchlorique anhydre est à proscrire.
- (c) Obtenu par action de  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{HBF}_4$  sur le méthanesulfonate dans l'eau, suivie d'une extraction en continu par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le rendement en sel est inférieur lorsqu'on utilise l'alkylphényléther correspondant.
- (d) L'acide trifluoroacétique est inactif.
- (e) Identifié par ses spectres IR et de RMN au produit de la littérature (16). RMN 250 MHz, DMSO + TMS : 2,79 (s, 6H) ; 4,01 (d, 7,5 Hz, 2H) ; 5,58 (d, 18 Hz, 1H) ; 5,60 (d, 10 Hz, 1H) ; 5,9 (m, 1H).
- (f) Diméthylvinylcarbinol.
- (g) Les trifluoroacétates sont obtenus sous forme d'huile comportant 1 à 2 molécules d'acide. Celui-ci est éliminé quand on passe au fluoroborate, cf (1).
- (h) Suivie par RMN.
- (i) Le produit brut est traité par 3 eq.  $\text{HBF}_4$  40% dans l'éthanol à 25°C puis extrait à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- (j) Identifié par ses spectres à l'échantillon authentique préparé selon (17).
- (k) Spectre de RMN analogue à celui du fluoborate ci-dessous.

Tableau II

Alkylation de  $\text{Ph}_2\text{S}$  (10 mmoles)

Agent alkylant (mmoles)	Acide (mmoles)	Durée h	temp. °C	Produit	Rdt %	F °C	Litt.
MeOPh (20)	MsOH (100)	17	55	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{Me ClO}_4^-$ (a)	67	78	73-4°C (1)
MeOH (60)	MsOH (100)	17	55	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{Me ClO}_4^-$ (a)	57	78	- d° -
EtOPh (20)	MsOH (100)	16	60	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{Et BF}_4^-$ (a)	67	75	76-7°C (18)
EtOH (40)	MsOH (100)	43	60	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{Et BF}_4^-$ (a)	41	75	- d° -
nPrOPh (20)	MsOH (100)	46	80	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{nPr ClO}_4^-$ (a)	63	134	$F_{\text{mél}} = F_{\text{auth.}} = 134^\circ\text{C}$ (19)
nPrOH (20)	MsOH (100)	15	100	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{nPr ClO}_4^-$ (a)	53	134	- d° -
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OPh}$ (20)	MsOH (100)	24	120	$\text{Ph}_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ $\text{BF}_4^-$ (a)	78	108-9	106-7°C (14)
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (20)	MsOH (100)	24	120	$\text{Ph}_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ $\text{BF}_4^-$ (a)	73	- d° -	- d° -
iPrOH (40)	TFMS (40)	65	45	$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{iPr CF}_3\text{SO}_3^-$	75	liq.	
				$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{iPr BF}_4^-$ (c)	70	123	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{SBF}_4$ (13)
				$\text{Ph}_2\text{S}^+\text{iPr ClO}_4^-$ (c)	45	125-6	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{SClO}_4$

- (a) obtenu par action de  $\text{HClO}_4$  65% ou  $\text{HBF}_4$  40% sur le méthanesulfonate brut (lavé à l'éther) dans un peu d'eau ; (b) avant recristallisation ; (c) obtenu par traitement du triflate par  $\text{HBF}_4$  ou  $\text{HClO}_4$  en excès dans EtOH ; (d) Rdt à partir du triflate.

On remarque l'obtention aisée de sels de diallylsulfonium, ceux-ci sont habituellement préparés par action du fluoborate de triéthylxonium sur le diallylsulfure.

L'alkylation du diphénylsulfure est plus difficile. L'acide trifluoroacétique se révèle insuffisant, et l'utilisation du complexe  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  conduit au fluoborate de diphényléthylsulfonium quel que soit l'agent alkylant. On a néanmoins pu préparer, dans les acides sulfoniques à chaud (MSOH, TFMS), les sels de diphényl-n-propyl sulfonium sans transposition, de diphénylisopropyl (13) et de diphénylchloro-3 propyl sulfonium (14). Ces deux derniers sels, très utiles en synthèse, sont ainsi rendus bien plus accessibles.

L'intéressante question de la nature des intermédiaires en cause est à l'étude.

### Bibliographie

- (1) J. GOERDELER, dans HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, 4ème Ed., Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, vol. IX, p.177.
- (2) E.E. REID, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Chem. Publ. Co., New-York, 1960, vol. II p. 66.
- (3) A.W. JOHNSON, Ylid Chemistry, Academic Press, New-York, 1966.
- (4) H.O. HOUSE, Modern Synthetic Reactions, Benjamin, Menlo Park, 1972, p. 709.
- (5) B.M. TROST et L.S. MELVIN Jr, Sulfur Ylids, Academic Press, New-York, 1975, Chap. 2.
- (6) C.J.M. STIRLING, Chap. 9 de S. OAE, Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, New-York, 1977.
- (7) (a) T. GRAMSTAD et E.N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, 4069 (1957) ; (b) C.S.F. TANG et H. RAPOPORT, *J. Org. Chem.*, 38, 2806 (1973) ; (c) E. VEDEJS, D.A. ENGLERS et M.J. MULLINS *J. Org. Chem.*, 42, 3109 (1977).
- (8) (a) F. FICHTER et P. SJOSTEDT, *Chem. Ber.*, 43, 3422 (1910) ; (b) H. BOSSHARD, M.E. BAUMANN et G. SCHETTY, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1271 (1970) ; H. BOSSHARD, *Helv. Chim. Acta*, 55, 32, 37 (1972).
- (9) (a) O. HINSBERG, *Chem. Ber.*, 62, 127 (1929) ; 69, 492 (1936) ; (b) F.E. RAY et J.L. FARMER, *J. Org. Chem.*, 8, 391 (1943) ; (c) J. De PASCUAL TERESA et H. SANCHEZ BELLIDO, *Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 50B, 71 (1954) ; (d) T.F. LAVINE, N.F. FLOYD et M.S. CAMMAROTI, *J. Biol. Chem.*, 207, 107 (1954) ; (e) C.G. OVERBERGER, P. BARKAN, A. LUSI et H. RINGSDORF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2814 (1962) ; (f) T.W. MILLIGAN et B.C. MINOR, *J. Org. Chem.*, 28, 235 (1963).
- (10) M. JULIA et L. SAUSSINE, *J. Chem. Res.*, (S) 269 (1978), (M) 3420 (1978).
- (11) H. IRIE, M. FUJII, H. OGAWA, H. YAJIMA, M. FUJINO et S. SHINAGAWA, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 922 (1976) ; N. FUJII, H. IRIE et H. YAJIMA, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2288 (1977).
- (12) G. BARBARELLA, P. DEMBECH, A. GARBESI et A. FAVA, *Organic Magnetic Resonance*, 8, 108 (1976).
- (13) E.J. COREY, M. JAUTELAT et W. OPPOLZER, *Tetr. Lett.*, 2325 (1967) ; E.J. COREY et M. JAUTELAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 3913 (1967).
- (14) B.M. TROST et M.D. BOGDANOWICZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 5298 (1973).
- (15) F. BANCI, *Ann. Chim. (Rome)*, 57, 549 (1967) ; *Chem. Abstr.*, 67, 53949f (1967).
- (16) R.W. LAROCHELLE, B.M. TROST et L. KREPSKI, *J. Org. Chem.*, 36, 1126 (1971).
- (17) J.E. BALDWIN, R.E. HACKLER et D.P. KELLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4758 (1968).
- (18) V. FRANZEN, H.J. SCHMIDT et C. MERTZ, *Chem. Ber.*, 94, 2942 (1961).
- (19) T. HASHIMOTO, K. OHKUBO, H. KITANO et K. TUKUI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 87, 456 (1966) ; *Chem. Abstr.*, 65, 15259g (1966).

(Received in France 15 December 1978)