

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS D'UN TENSIOACTIF CATIONIQUE CHIRAL D'UN TYPE NOUVEAU, PORTEUR DE LA CHARGE SUR LE CENTRE ASYMÉTRIQUE

S. JUGÉ

C.N.A.M., Chimie Générale, 292 rue Saint Martin, 75141 Paris Cedex 03, France

et

G. MEYER*

C.N.R.S., Groupe de Recherche No. 12, 2 rue H. Dunant, 94320, France

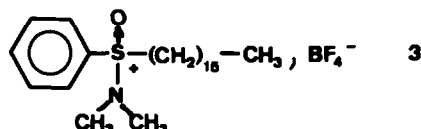
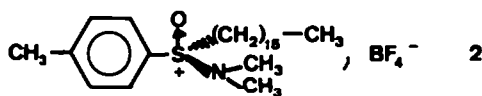
(Received in the UK for publication 9 May 1979)

Résumé—La synthèse et l'étude d'un tensioactif chiral dont la chiralité est centrée sur l'atome porteur de la charge, sont réalisées pour la première fois. Les solutions micellaires de ce composé racémique ou dédoublé, présentent des propriétés catalytiques comparables à celles obtenues avec les sels d'ammoniums quaternaires correspondants. L'absence de stéréosélectivité observée dans les réactions de catalyse, permet de conclure que la présence du centre chiral sur l'atome porteur de la charge dans un tensioactif asymétrique n'est pas une condition suffisante pour observer des réactions de catalyse micellaires stéréosélectives.

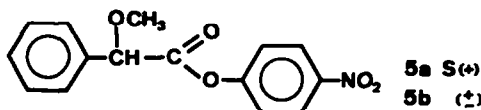
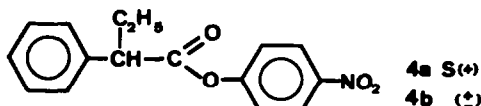
Abstract—Surfactants in which the charge-bearing atom is chiral show catalytic properties in micellar solutions similar to those of corresponding quaternary ammonium salts. No stereoselectivity was observed in the catalytic reactions. It is clear therefore that the presence of a chiral center at the charge bearing atom in asymmetric surfactants is not a prerequisite for stereoselective micellar catalysis.

Plusieurs auteurs ont considéré que le milieu micellaire présentait de nombreuses analogies avec le milieu enzymatique.^{1a} Puisque les réactions enzymatiques sont en général stéréospécifiques, certains auteurs ont pensé que des tensioactifs optiquement actifs pouvaient jouer un rôle analogue à celui des enzymes.^{2,3} Cependant, en dépit du grand nombre de tensioactifs chiraux synthétisés,^{2,3} seuls les résultats obtenus par Bunton *et al.*^{3a,3b} mettent en évidence la stéréosélectivité importante d'une réaction de catalyse micellaire.^{1b} Les tensioactifs utilisés par ces auteurs ont été préparés à partir de l'éphédrine et de l'histidine; ainsi la présence de plusieurs fonctions dans ces molécules renforce et multiplie les interactions entre le catalyseur et le substrat, ce qui explique vraisemblablement la stéréosélectivité observée.^{2,3}

Toutefois, ces résultats un peu particuliers, ne permettent pas de comprendre d'une façon générale, le rôle du microenvironnement micellaire lors des réactions d'hydrolyse, au niveau des interactions entre les parties hydrophiles et hydrophobes des micelles et du substrat. Afin de mettre en évidence un effet spécifique des micelles lors de ces réactions, nous avons pour la première fois, préparé des tensioactifs simples 2 et 3 dont l'atome porteur de la charge est asymétrique. En effet, certains auteurs estiment que de nombreuses réactions se produisent à l'interface micelle-solution aqueuse au niveau du groupement polaire.^{1b} On pouvait alors penser que le fait de rapprocher le centre d'asymétrie de la charge modifie la nature des interactions entre le groupe hydrophile des tensioactifs et les substrats, lorsque ceux-ci sont chiraux. Pour un modèle tel que 2 ou 3, l'étude de



la stéréosélectivité de la réaction peut donc apporter des informations supplémentaires sur les interactions micelle-substrat. La préparation de sels d'ammoniums quaternaires simples asymétriques au niveau de l'atome d'azote étant délicate, notre choix s'est porté sur les sels d'oxosulfonium. Les propriétés catalytiques de ces derniers n'étant pas décrites à notre connaissance, nous les avons examinées à l'aide du tensioactif racémique 3. Les études cinétiques de l'hydrolyse des esters chiraux 4 et 5 ont été réalisées à l'aide du sel d'oxosulfonium optiquement actif 2.



*Des résultats controversés, tant en catalyse micellaire qu'en catalyse de transfert de phase, continuent d'entretenir un certain doute quant à la validité d'un certain nombre de travaux.¹⁵

PRÉPARATION DES SELS DE (DIMÉTHYLAMINO)
HEXADÉCYL (ARYL) OXOSULFONIUM

La préparation du fluoroborate de (diméthylamino) hexadécyl phényl oxosulfonium 3 est effectuée à partir de l'hexadécyl phényl sulfoxyde racémique 9.^{6b} Traité par l'azoture de sodium et l'acide sulfurique, il conduit à la sulfoximine 10 qui, après méthylation à l'aide du fluoroborate de triméthylxonium donne le sel de sulfonium 3 (Schéma 2).

Le fluoroborate de (R)-(+)-(diméthylamino) hexadécyl (*p*-tolyl) oxosulfonium 2 est préparé^{6a} à partir de (R)-(+)-hexadécyl *p*-tolyl sulfoxyde 6, $[\alpha]_{25}^{25} +102.5^\circ$ ($c = 2.2$; EtOH) pureté optique >98%.¹³ L'action de l'azoture de *p*-toluenesulfonyle sur le sulfoxyde 6 en présence de cuivre de Raney donne la (R)-(-)-*p*-tolyl sulfoximine 7, $[\alpha]_{25}^{25} -79.8^\circ$ ($c = 1.6$; CHCl₃). L'hydrolyse de 7 dans l'acide sulfurique, conduit à la (R)-(-)-sulfoximine 8, $[\alpha]_{25}^{25} -2.7^\circ$ ($c = 1.47$; CHCl₃), qui par méthylation avec

du fluoroborate de triméthylxonium donne le (R)-(+)-sel de sulfonium attendu 2 (Schéma 1), $[\alpha]_{25}^{25} +12.46^\circ$ ($c = 7.9$; CH₃CN).

RÉSULTATS CINÉTIQUES ET DISCUSSION

Hydrolyse d'esters de *p*-nitrophényle en présence du tensioactif racémique 3: comparaison des résultats avec ceux obtenus en présence d'un sel d'ammonium homologue

L'allure générale des courbes d'hydrolyse alcaline des esters de *p*-nitrophényle est la même en présence de micelles de sels de sulfonium qu'en présence de sels d'ammonium quaternaire (Figs. 1-3); ainsi l'augmentation de la réactivité en fonction de la concentration en tensioactif, est beaucoup plus rapide pour le laurate de *p*-nitrophényle que pour les esters de *p*-nitrophényle à chaîne plus courte (Fig. 1).⁴ Cette observation a été expliquée par une plus grande association du laurate de

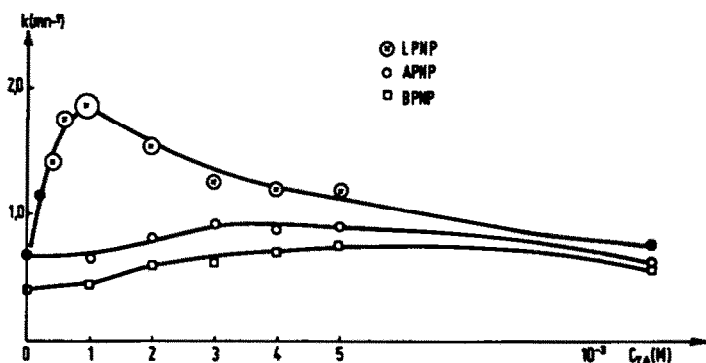
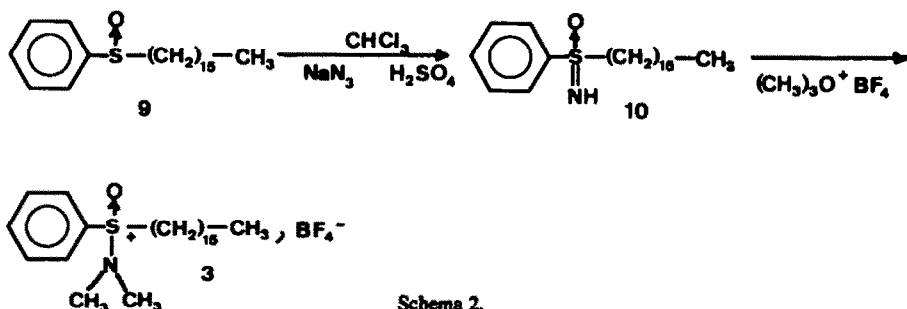
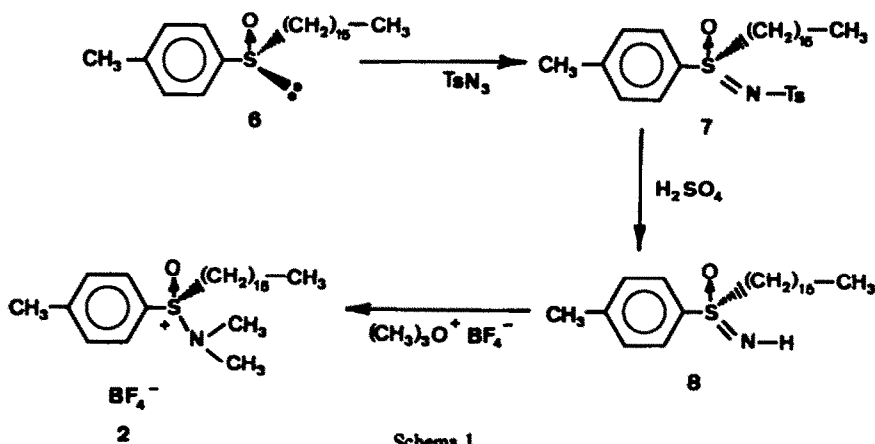


Fig. 1. Variation des constantes de vitesse d'hydrolyse des esters de *p*-nitrophényle en fonction de la concentration en 3; $t = 50^\circ$.



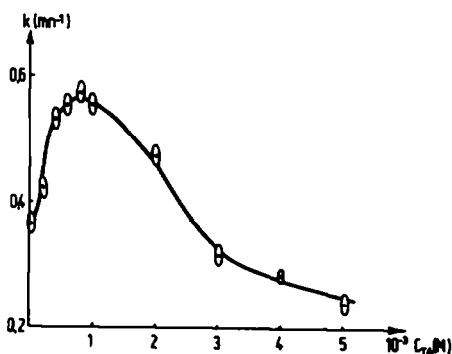


Fig. 2. Variation des constantes de vitesse d'hydrolyse de 4b en fonction de la concentration en 2; $t = 50^\circ$ (3% CH_3CN).

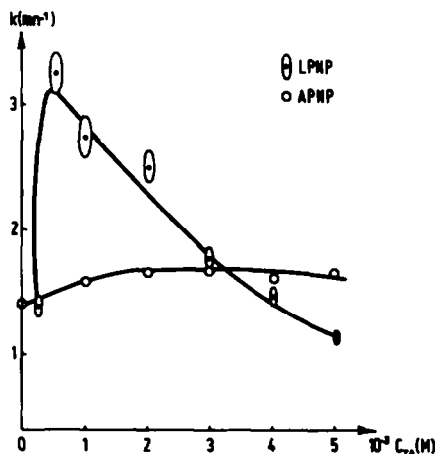


Fig. 3. Variation des constantes de vitesse d'hydrolyse des laurate et acétate de *p*-nitrophényle en fonction de la concentration en 11; $t = 64.5^\circ$.

p-nitrophényle vis-à-vis de la micelle⁴ par suite de la plus grande importance des forces hydrophobes.

La catalyse n'est cependant pas très importante, probablement en raison de la présence d'un contre-ion BF_4^- volumineux qui entrant en compétition avec HO^- , gêne la rencontre de ce dernier avec le carbonyle de l'ester.³ Pour confirmer cette hypothèse, nous avons préparé le fluoroborate de cétyle triméthyl ammonium 11. Les courbes obtenues pour l'acétate et le laurate de *p*-nitrophényle, en présence des micelles de 11 (Fig. 3), sont très voisines de celles observées avec le tensioactif 3 (Fig. 1). Pour un même ester, les catalyses observées avec ces deux types de tensioactifs sont identiques, ce qui nous permet de conclure que la nature de la partie hydrophile du surfactant n'a pas d'influence notable sur l'efficacité des propriétés catalytiques.

Hydrolyse d'esters de *p*-nitrophényle chiraux en présence du tensioactif optiquement actif 2

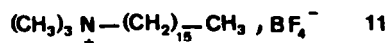
Comme avec le tensioactif racémique, la constante de vitesse d'hydrolyse alcaline du phényl-2 butyrate 4b croît d'abord avec la concentration en tensioactif 2 pour atteindre un maximum vers 10^{-3}M et décroître ensuite (Fig. 2); les constantes de vitesse observées pour l'ester racémique ou optiquement actif, sont identiques. De plus, ces courbes ressemblent aussi à celles déjà observées en présence de micelles de sels d'ammoniums quaternaires lors de l'hydrolyse du mandélate de *p*-nitrophényle.^{3a} Le maximum de l'effet micellaire en présence du tensioactif 2 a lieu cependant pour une concentration

inférieure à celle observée avec ces sels d'ammoniums quaternaires, ce qui peut s'expliquer par une plus faible concentration micellaire critique de 2.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la présence du contre-ion BF_4^- , mieux incorporé à la micelle que HO^- , rend l'hydrolyse plus difficile. C'est la raison pour laquelle nous avons également opéré en présence de nucléophiles plus volumineux tels que phénate et dichlorophénate. Dans ce cas, on pouvait penser qu'un meilleur effet catalytique conduirait à des différences de réactivité entre les esters racémiques et optiquement actifs 4b, ce qui n'est pas observé.

Cette absence de sélectivité nous semble être due aux faits suivants. On distingue généralement deux types de facteurs responsables de la catalyse micellaire; l'association du substrat et du réactif avec les micelles cationiques par suite des interactions hydrophobes ou électrostatiques qui augmentent leur concentration locale,^{1b} et l'effet spécifique du microenvironnement micellaire dont les propriétés diffèrent de celles du reste de la solution.^{1b}

Dans le cas où cet effet spécifique serait important, la stéréosélectivité de la réaction pourrait être due à une sélection du substrat par le site chiral et (ou) à une différence de stabilisation de l'état de transition des intermédiaires de réaction entraînant une compétition entre des espèces diastéréoisomères (contrôle cinétique). L'absence de dédoublement cinétique dans le cas du sulfonium 2 et les effets analogues du sel de sulfonium et du sel d'ammonium homologue montre la faiblesse des interactions entre la partie hydrophile des micelles et le substrat, dans le cas des réactions d'hydrolyse. Nous confirmons ainsi les résultats obtenus par Moss *et al.*^{3b} avec des ammoniums. Les réactivités identiques observées avec les tensioactifs 2, 3 et 11 nous amènent à



penser que l'association entre la tête polaire des micelles et le nucléophile est la même avec un sel de sulfonium et un sel d'ammonium. L'absence de sélectivité montre également que la concentration est la même pour chacun des énantiomères du substrat, au sein de la phase micellaire.

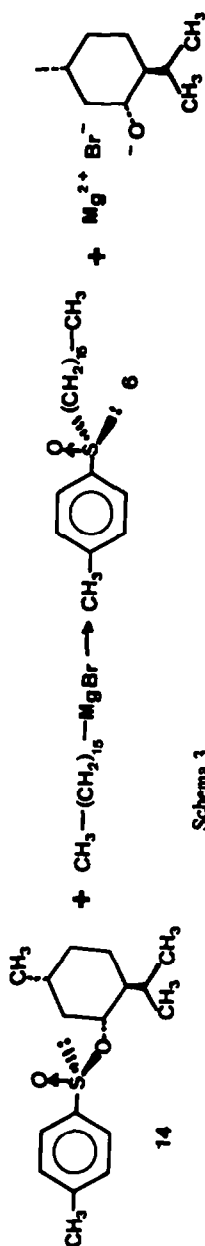
Si, dans le cas présent, les résultats montrent une absence de sélectivité due à des interactions au niveau de la partie hydrophile, ils n'excluent pas un rôle important de la partie hydrophobe des micelles.

En conclusion, l'étude de ce nouveau tensioactif a permis de montrer que la présence de la charge au niveau du centre de chiralité, n'est pas une condition suffisante pour observer des réactions stéréosélectives et qu'il catalyse les réactions d'hydrolyse de façon aussi efficace que les sels d'ammonium correspondants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions ont été étudiées par spectrophotométrie en dosant le *p*-nitrophénate formé, à 400 nm. L'appareil utilisé est le modèle Acta III Beckman. Toutes les réactions faites dans le but d'observer des dédoublements cinétiques ont été effectuées simultanément à l'aide d'un dispositif automatique multicuve. Le tampon employé se prépare par mélange de carbonate et bicarbonate de sodium dans la proportion 2-8 et à la concentration $2 \times 10^{-2}\text{M}$.

La technique opératoire usuelle est la suivante: 30 μl d'ester (10^{-3}M) en solution dans l'acétonitrile sont ajoutés à 3 ml de la solution tamponnée du tensioactif. La température d'étude cinétique (en général 50°C) est maintenue constante dans le



Schema 3.

compartiment des cuves du spectrophotomètre grâce à un thermostat cryostat à circulation, et elle est contrôlée à l'aide d'une thermosonde.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse du CNRS. Les analyses données correspondent à une précision supérieure à 0,3% pour les éléments mentionnés. Les spectres IR ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Perkin-Elmer 157, 137 G et 700. Les spectres RMN ont été enregistrés sur les appareils A 60 et T 60 Varian. Les signaux décrits sont exprimés en ppm par rapport au TMS. Les lettres s, d, d × d, t, q, m, M qui suivent la valeur du déplacement chimique signifient respectivement singulet, doublet, doublet déboublé, triplet, quintuplet, multiplet, massif. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil AEI-MS 30. Le courant et l'énergie d'ionisation sont de 100 μ A et 70 eV. Nous donnons les valeurs *m/e* des pics et entre parenthèses l'abondance relative de chacun des pics par rapport à celui du pic de base. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un polarimètre Perkin-Elmer 141 ou 241. Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur silice Merck Art. 7734.

Hexadecyl phényl sulfure 1

Une solution de 61 g de bromure d'hexadécyle et de 23 g de thiophénol dans 200 ml d'éthanol absolu, à laquelle on ajoute 11,2 g de KOH, est chauffée à reflux pendant 0,5 hr puis évaporée à sec. Les résidu est repris par 100 ml d'eau et extrait à l'éther. Après évaporation de la phase organique le produit est recristallisé dans l'éthanol à 96°. $F = 45^\circ$. RMN (CDCl_3): 7,2 (s, 5H); 2,9 (t, 2H); 1,2 (s, 28H); 0,8 (t, 3H).

Hexadecyl phényl sulfoxyde 9

A température ambiante, 22,3 g d'acide *m* chloro perbenzoïque sont ajoutés à 33,4 g de sulfure 1 en solution dans CH_2Cl_2 . L'acide *m* chloro benzoïque formé précipite en partie. La solution est traitée par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium lavée et séchée. On recueille après évaporation 26 g de sulfoxyde; Rdt: 75%; $F = 61-62^\circ$. RMN (CDCl_3): 7,5 (s, 5H); 2,8 (t, 2H); 1,2 (s, 28H); 0,9 (t, 3H); IR (KBr): $\nu_{\text{S=O}} = 1040 \text{ cm}^{-1}$. Analyse: Tr. C, 75,26; H, 10,81; S, 9,17; O, 4,87. Calc. C, 75,43; H, 10,93; S, 9,15; O, 4,57%.

Hexadecyl phényl sulfoximine 10

A 17,5 g de sulfoxyde 9 en solution dans 50 ml de CHCl_3 sont ajoutés 3,6 g d'azoture de sodium selon un mode opératoire décrit par Johnson.⁶ Ensuite, 12,5 ml d'acide sulfurique sont versés dans le mélange et la température est maintenue à 45° pendant 12 hr après que le dégagement d'azote ait cessé. Après traitement avec de la soude à 20%, l'extraction au CHCl_3 permet de récupérer 15,8 g de produit 10 (Rdt 86%), qui est recristallisé dans l'hexane. $F = 56-57^\circ$. RMN (CDCl_3): 7,6-8,2 (M, 5H); 3,1 (m, 2H); 1,2 (s, 28H); 0,8 (t, 3H). IR (KBr): $\nu_{\text{O-S-N}} = 1040 \text{ cm}^{-1}$. Analyse: Tr. C, 72,15; H, 10,72; N, 3,87; S, 8,80; O, 4,35. Calc. C, 72,27; H, 10,75; N, 3,83; S, 8,77; O, 4,38%.

Fuoborate de (diméthyl amino) hexadecyl phényl oxosulfonium 3

La préparation de ce sulfonium est réalisée selon une méthode décrite pour le fuoborate de (diméthyl amino) méthyl phényl sulfonium.⁶ Un mélange de sulfoximine 10 (1,82 g) et de fuoborate de triméthylloxonium (0,8 g) en solution dans le chlorure de méthylène est laissé sous agitation pendant 30 min. Du carbonate de sodium (2,8 g) est ajouté et le tout agité vigoureusement pendant 3 hr. On ajoute ensuite une deuxième portion (0,8 g) de fuoborate de triméthylloxonium et enfin, après 3 hr, une troisième portion (0,4 g). 24 hr après cette dernière addition, le mélange est filtré et les sels minéraux lavés au chlorure de méthylène. La phase organique concentrée est reprise avec de l'hexane. Le sel de sulfonium précipité est recristallisé dans l'isopropanol. $F = 75^\circ$. Rdt: 31%; IR (KBr) 1000-1100 cm^{-1} (ν_{SO} ou ν_{BF}); RMN (CDCl_3): 7,7-8,2 (M; 5H); 4,2 (t, 2H); 3,1 (s, 6H); 1,2 (s, 28H); 0,9 (t, 3H); Analyse: Tr. C, 59,86; H, 9,24; S, 6,57; N, 2,67. Calc. C, 59,90; H, 9,15; S, 6,66; N, 2,91%.

Fuoborate de cétyl triméthyl ammonium 11

A 3,65 g de CTAB dissous dans 1 litre de solution

méthanolique à 5% sont ajoutés 2.2 g de NaBF_4 en solution aqueuse. Par filtration, le précipité est récupéré, puis recristallisé dans l'eau bouillante. Fusion instantanée 256° . IR $\nu_{\text{BF}_4^-}$ = 1050–1100 cm^{-1} . Analyse: Tr. C, 61.57; H, 11.20; N, 3.87; B, 2.77; F, 20.55. Calc. C, 61.49; H, 11.32; N, 3.78; B, 2.91; F, 20.50%.

(R)-(+)-Cétyl *p*-tolyl sulfoxyde 6

Ce composé est préparé selon la méthode décrite par Andersen et Mislow^{7,8} à partir du bromure de cétyl magnésium et du (-) sulfinate de méthyle 14 (Schéma 3).

(a) *Synthèse du sulfinate de menthyle*. Nous avons réalisé la synthèse de 14 par une méthode plus rapide et plus efficace que celle décrite par les auteurs cités.^{7,8} Traité par le chlore, le *p*-toluène disulfure en solution dans l'anhydride acétique donne le chlorure de *p*-toluène sulfinyloxy 13,⁹ qui est récupéré par distillation. $E = 75^\circ$ (10^{-3} mm Hg). Rdt: $>70\%$ (Schéma 4). Par action sur le menthol, en présence de pyridine, 13 donne le sulfinate 14 dont l'un des diastéréoisomères, obtenu en excès, cristallise dans l'hexane.¹⁰ $[\alpha]_D^{25} -201^\circ$ ($c = 2.2$; acétone).

(b) *Synthèse de 6*. Après hydrolyse du mélange réactionnel avec H_2SO_4 dilué, on extrait à l'éther le sulfoxyde formé. Après séchage et évaporation de la phase organique on reprend à chaud avec de l'hexane et le sulfoxyde cristallise. $F = 105-106^\circ$ (recrist. acétone). IR: $\nu_{\text{S-O}}$ 1040 cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 7.4 (m, 4H); 2.7 (t, 2H); 2.4 (s, 3H); 1.2 (s, 28H); 0.9 (t, 3H). Analyse: Tr. C, 75.68; H, 10.83; O, 4.15; S, 8.85. Calc. C, 75.82; H, 10.99; O, 4.40; S, 8.79%. $[\alpha]_D^{25} +102.5^\circ$ ($c = 2.2$; EtOH), pureté optique: $\geq 98\%$.¹³ $[\alpha]_D^{25} +86^\circ$ ($c = 1.5$; CHCl_3). Masse: 140 (100%); 124 (60%).

(R)-(-)-Hexadécyl *p*-tolyl sulfoximine 8

L'action du mélange azoture de sodium/acide sulfurique sur un sulfoxyde optiquement actif, conduit à une perte de l'activité optique.¹¹ On obtient la sulfoximine 8, en préparant le dérivé *N*-tosylé 7 par action de l'azoture de *p*-toluènesulfonyle sur le sulfoxyde 6, en présence de quantité catalytique de cuivre de Raney.

A une solution de 7.28 g de (R)-(+)-sulfoxyde 6 dans 20 ml de méthanol, sont ajoutés 6.8 g d'azoture de *p*-toluène sulfonyle et 1 g de cuivre de Raney. Après une journée à reflux, 0.3 g de cuivre est rajouté, et laissé de nouveau dans les mêmes conditions pour une durée de 24 h. Au bout de ce temps, le mélange est repris par une solution saturée EDTA Na_2 , agité fortement et filtré sur célite. Après lavage du résidu avec plusieurs fractions d'eau et de CH_2Cl_2 , la phase organique est décantée, puis lavée avec une solution de soude à 5%, pour éliminer éventuellement le *p*-toluènesulfonamide. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation, 6 g de résidu sont obtenus, ce qui donne après chromatographie

sur silice (éther-hexane 1-1), 4 g de *N*-tosylsulfoximine 7 et du sulfoxyde 6 non réagi. $F = 70^\circ$. $[\alpha]_D^{25} -79.8^\circ$ ($c = 1.6$; CHCl_3). RMN (CDCl_3): 7.2–8.2 (m, 9H); 3.5 (m, 2H); 2.5 (d, 6H); 1.2 (s, 28H); 0.95 (t, 3H).

A 4 ml d'acide sulfurique concentré, sont ajoutés 2.63 g de *N*-tosyl sulfoximine 7 et l'ensemble est chauffé à 100° pendant 15 min. Après refroidissement, le mélange est versé dans 20 ml d'eau, neutralisé par 30 ml de soude 5N, et extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique séchée est alors filtrée sur fluorosil, et donne après évaporation 1.4 g de sulfoximine 8. $F = 58^\circ$. $[\alpha]_D^{25} -2.7^\circ$ ($c = 1.47$; CHCl_3). RMN (CDCl_3): 7.1–7.9 (d x d, 4H); 3 (m, 2H); 2.4 (s, 3H); 1.1 (s, 28H); 0.9 (t, 3H).

(R)-(+)-Fluoroborate de (diméthylamino) hexadécyl *p*-tolyl sulfonium 2

La synthèse de 2 est réalisée à partir de 1.4 g de sulfoximine 8, selon la technique opératoire déjà décrite pour le sulfonium racémique 3. Après traitement, 1.7 g de produit brut récupéré est chromatographié sur silice (acétone-hexane 8-2) pour donner 1.3 g d'une huile visqueuse ayant un spectre RMN satisfaisant. Repris par 3×500 ml d'hexane à chaud, et filtré sur verre fritté No. 4 pour éliminer les traces de sels minéraux, le sel de sulfonium 2 est obtenu après évaporation. IR: 1050–1150 cm^{-1} (ν_{SO} ou ν_{BF}). RMN (CD_3COCD_3): 7.5–8.2 (d.d., 4H); 4.2–4.7 (m, 2H); 3.15 (s, 6H); 2.55 (s, 3H); 1.2 (s, 28H); 0.9 (t, 3H). Analyse: Tr. C, 60.63; H, 9.30; N, 2.67; S, 6.47. Calc. C, 60.77; H, 8.99; N, 2.83; S, 6.74%. Masse: 408; 348 (10%); 224 (15%); 139 (100%); 124 (25%); 111 (30%); 97 (90%); 91 (55%); 83 (100%). $[\alpha]_D^{25} +12.46^\circ$ ($c = 7.9$; CH_3CN), pureté optique $\geq 95\%$.¹⁴

Méthoxy phényl acétate de *p*-nitrophényl 5

L'ester optiquement actif S(+)-5a (ou racémique 5b) est préparé suivant le mode opératoire décrit par Moss et Sunshine.²

Phényl-2 butyrate de *p*-nitrophényl 4

Le (S)-(+)-ester 4a est obtenu de la façon suivante: à un mélange de 2 g de *p*-nitrophénol et de 1.5 g de pyridine, en solution dans 15 ml d'acétone anhydre, sont ajoutés 2.6 g de chlorure d'acide phényl-2 butyrique ($[\alpha]_D = 72^\circ$).¹¹ Après 2 hr d'agitation à température ambiante, le mélange est partiellement évaporé, et chromatographié sur colonne de silice (acétone-hexane 6-4). Après évaporation des fractions de tête, l'ester (2.5 g) est obtenu sous forme d'huile. $E_b = 165^\circ$ (10^{-1} mm Hg). IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1725 cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 7.9–8.1 (d, 2H); 7.3 (s, 5H); 6.9–7.1 (d, 2H); 3.6 (t, 1H); 1.7–2.3 (m, 2H). $[\alpha]_D^{25} +108.2^\circ$ ($c = 3.8$; MeOH) pureté optique = 54%.¹² Analyse: Tr. (4a), C, 67.18; H, 5.44; N, 5; O, 22.19; (4b), C, 67.35; H, 5.44; N, 4.99; O,

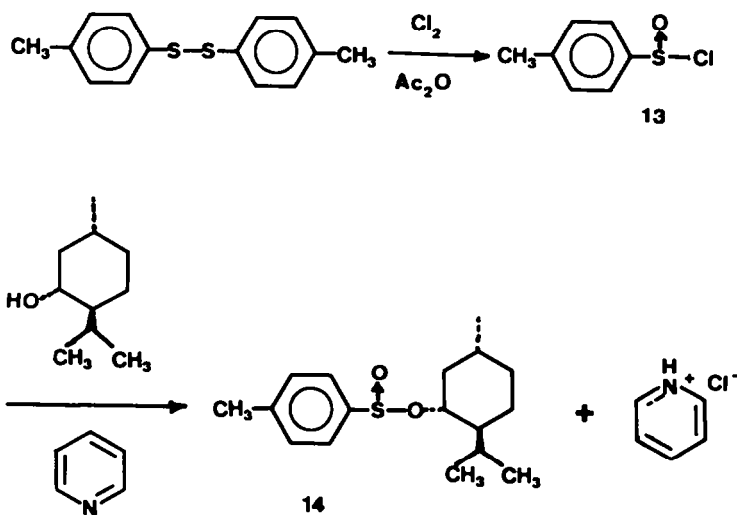


Schéma 4.

22.65. Calc. C, 67.36; H, 5.30; N, 4.91; O, 22.42%.

L'ester (\pm) **4b** est obtenu de la même façon à partir du chlorure d'acide phényl-2 butyrique racémique.

Remerciements—Nous tenons à remercier Madame P. Viout pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}*Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York, N.Y., 1975, J. H. Fendler and E. J. Fendler, préface; ^bI. V. Berezin, K. Martinek et A. K. Yatsimirsky, *Usp. Khim.* **42**, 1729 (*Russ. Chem. Rev.*, 787) (1973).
- ^{2a}J. Masse et E. Parayre, *Actualité Chimique*, Juin-Juillet (1978); ^bR. A. Moss et W. L. Sunshine, *J. Org. Chem.* **39**, 1083 (1974); ^cR. A. Moss, T. J. Lukas et R. C. Namas, *Tetrahedron Letters* 3851 (1977); ^dT. Sugimoto, Y. Matsumara, T. Imanishi, S. Tanimoto et M. Okano, *Ibid.* 3431 (1978); ^eC. N. Sukenik, B. A. Weissman, et R. G. Berman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 445 (1975).
- ^{3a}C. A. Bunton, L. Robinson et F. Stam, *Tetrahedron Letters* 121 (1971); ^bJ. M. Brown et C. A. Bunton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 969 (1974); ^cR. A. Moss, C. J. Talkowski, P. W. Reger et C. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5215 (1973).
- ⁴L. M. Romsted et E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4404 (1968).
- ⁵C. A. Bunton et L. Robinson, *J. Org. Chem.* **34**, 773 (1969); C. Lapinte et P. Viout, *Tetrahedron Letters* 2401 (1974).
- ^{6a}C. R. Johnson et C. W. Schroeck, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7418 (1973); ^bC. R. Johnson, M. Haake et C. W. Schroeck, *Ibid.* **92**, 6594 (1970).
- ⁷K. K. Andersen, *Tetrahedron Letters* 93 (1962).
- ⁸K. Mislow, M. M. Green, P. Laur, J. T. Melillo, T. Simmons et A. L. Ternay, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1958 (1965); M. Axelrod, P. Bickart, J. Jacobus, M. M. Green et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4835 (1968).
- ⁹I. B. Douglass et D. R. Poole, *J. Org. Chem.* **22**, 536 (1957).
- ¹⁰H. Phillips, *J. Chem. Soc.* 127, 2552 (1927).
- ¹¹R. Weidmann et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 117 (1967).
- ¹²Calculée d'après la pureté optique de l'acide α phényl butyrique obtenu par hydrolyse basique de l'ester.
- ¹³Définie à partir de la pureté diastéréoisomérique du sulfinate de menthyle **14**.^{10,7,8}
- ¹⁴La stéréochimie des réactions menant du (R)-(+)-sulfoxyde **6** au fluoroborate de (R)-(+)-(diméthylamino) hexadécyl (*p*-tolyl) oxosulfonium **2** est connue^{6a} et permet d'attribuer une pureté énantiomérique très élevée >95%.
- ¹⁵D. Hindman et J. Jacobus, *Tetrahedron Letters* 1619 (1974); T. Hiyama, T. Mishima, H. Sawada et H. Nosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 641 (1976).
- ¹⁶Nous signalons toutefois la parution récente de S. I. Goldberg, N. Baba, R. L. Green, R. Pandian, J. Stowers et R. B. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6768 (1978), décrivant une synthèse asymétrique faiblement stéréosélective un milieu micellaire.