

ADDITION NUCLEOPHILE DES ANIONS D'ESTERS α -CYANOACETIQUES SUR LES CATIONS SUCCINIMIDOSULFONIUM

FRAGMENTATION IONIQUE OU RADICALEIRE DES σ -SULFURANES INTERMEDIAIRES

G. MOREL, M. A. LEMOING-ORLIAC, S. KHAMSITTHIDETH et A. FOUCAUD*

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, équipe associée au CNRS No. 389, Université de Rennes,
 Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France

(Received in France 3 July 1981; accepted 21 July 1981)

Abstract—Reactions of substituted cyanoacetate anions **4** with *S,S*-dialkylsuccinimidosulfonium salts resulted generally in the formation of *N*-alkylthiomethylketenimines and α -alkylthiomethyl esters. Coupling products were also obtained with anion **4d** and only observed in the case of methyl phenylcyanoacetate anion **4b**. The results were interpreted by the formation of instable σ -sulfurane intermediates. Homolytic cleavage of these intermediates gave radical pairs, then the coupling products. Heterolytic cleavage gave new sulfonium salts which rearranged via sulfonium ylides.

Nous avons récemment décrit l'oxydation des anions stabilisés **4b** et **4d** par les cations diméthyl (aryl-1, cyano-1, carbométhoxyméthyl) sulfonium **1**. La réaction est interprétée par une addition nucléophile de l'anion sur l'atome de soufre, conduisant à un σ -sulfurane instable qui subit une décomposition homolytique avec formation de diméthylsulfure.¹ Nous avons également montré^{1,2} que les ylures obtenus par action d'une base sur divers sels d' α -cyanoalkyldiméthylsulfonium **1-3** se transposent en céténimines *N*-méthylthiométhylés selon un processus sigmatropique (2,3) (Schéma 1). Cette transposition sur un groupe nitrile est un nouveau réarrangement électrocyclique des ylures de sulfonium β -insaturés. Les réarrangements (2,3) des ylures allyliques et β -cétoniques,^{3,4} propargyliques,^{5,6,7} alléniques^{7,8} et homoalléniques⁶ sont souvent utilisés pour des synthèses intéressantes.

Nous présentons ici les réactions des anions **4**, dérivés des esters α -cyanoacétiques **5**, avec les sels de succinimidosulfonium **6-10**. Ces réactions peuvent conduire à des σ -sulfuranés dont on se propose d'examiner le mode de décomposition, radicalaire ou ionique. Les sels de sulfonium qui résulteraient d'une fragmentation ionique sont analogues à **1** ou **2**. Ils sont susceptibles de donner des ylures puis des céténimines dans la mesure où ce réarrangement (2,3) présente un caractère de généralité.

Préparation des sels de succinimidosulfonium

Deux méthodes sont utilisées, conduisant respectivement aux chlorures ou chloroantimonate d'azasulfonium **6-9** et aux fluoroborates ou fluorophosphate d'azasulfonium **6, 7** et **10**.

Oxydation d'un sulfure par le N-chlorosuccinimide. Vilsmaier et Sprügel ont montré que cette réaction conduit aux sels de dialkylsuccinimidosulfonium, lorsqu'elle est effectuée dans le dichlorométhane à basse température.⁹ En particulier, le chlorure **6**, qui précipite dans ces conditions, est isolé et caractérisé par ses spectres IR et RMN mais il se transforme facilement en succinimide **12** et chlorométhylméthylsulfure **13**, probablement selon une rétroène réaction.⁹ Nous avons observé cette décomposition lorsque la température du milieu réactionnel devient supérieure à 0°.

Afin d'éviter leurs hydrolyse et décomposition thermique, les chlorures de succinimidosulfonium **6-8** sont préparés et utilisés *in situ* (addition d'un carbanion **4**) dans CH₂Cl₂ anhydre entre -30 et -5°. Notons que **7**, X = Cl, qui résulte de l'oxydation de MeSEt par **11**, se décompose en deux sulfures α -halogénés **14** et **15**. Le (chloro-1 ethyl) méthylsulfure **14** est largement prépondérant dans ce mélange (74% à 25°).¹⁰ Le chlorure d'aza tétraméthylènesulfonium **8** donne le chloro-2 tétrahydrothiophène **16** qui n'est pas isolé par suite de son instabilité.¹¹

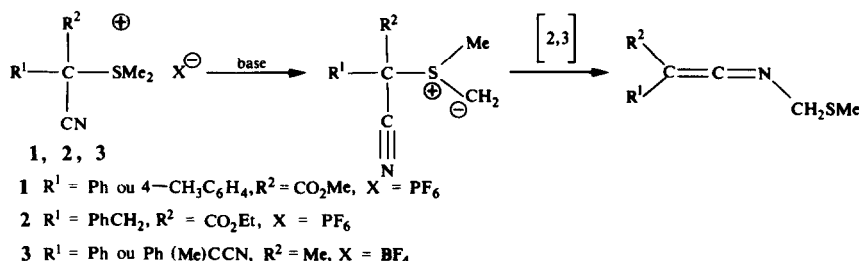
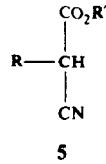
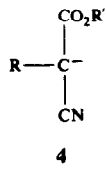
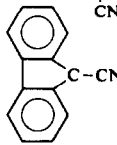
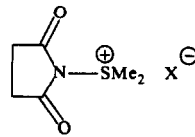
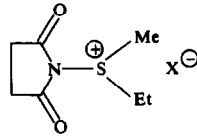
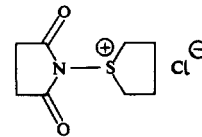
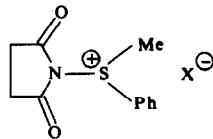
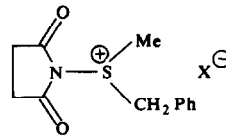
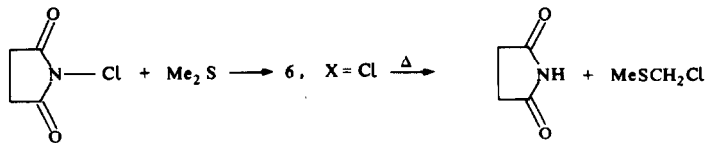
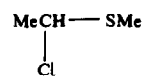


Schéma 1.



	R	R'
a	H	Me
b	Ph	Me
c	PhCH ₂	Me
c'	PhCH ₂	Et
d	Ph ₂ C	Me
e	(PhCH ₂) ₂ C	Me
f	Ph(Me)C	Me
g	Ph(Et)C	Me
h		Me

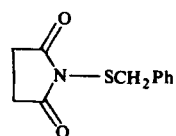
**6** X = Cl, BF₄**7** X = Cl, PF₆**8****9** X = Cl, SbCl₆**10** X = Cl, BF₄**11****12****13****14****15****16**

Mais cette méthode ne peut pas être appliquée dans le cas des sels **9** et **10**, $X = Cl$ qui évoluent très rapidement selon deux processus, avant réaction avec les anions **4** (Schéma 2).

Les sulfénimides **17** et **18** résultent de l'attaque nucléophile de l'ion Cl^- sur un carbone en α du soufre positif. Le clivage d'un sel de succinimidosulfonium sous l'action d'un ion halogénure, avec départ d'un sulfénimide, a déjà été observé en compétition avec la formation d'un sulfure α -halogéné.^{12,13} La formation du benzylsulfénimide **19**¹² n'est jamais constatée à partir de **10**, $X = Cl$.

Cette décomposition des chlorures **9** et **10** suit immédiatement leur formation, même au dessous de 0° . Elle peut être évitée par addition de $SbCl_5$ au milieu réactionnel maintenu à -40° . Le sel **9**, $X = SbCl_6^-$, qui précipite dans ces conditions, est isolé à la température ambiante.¹⁴ Pour la synthèse de **10**, nous avons préféré la méthode suivante dans laquelle les cations succinimidosulfonium sont également associés à des anions non nucléophiles (BF_4^- , PF_6^-).

Alcoylation d'un sulfénimide par un sel d'oxonium. Les sulfénimides **18** et **19** sont préparés par action du *N*-bromosuccinimide sur les disulfures de diméthyle et de dibenzyle, dans CCl_4 en présence d'une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle.^{12,15} Ils sont alcoylés par $Me_3O^+BF_4^-$ ou $Et_3O^+PF_6^-$ en solution dans CH_3CN ou CH_3NO_2 à 0° . Les tétrafluoroborates et hexafluorophosphate de sulfonium **6**, **7** et **10** sont stables



19

à la température ambiante et à l'abri de l'humidité (Rdt 40–70%).

Notons que les sels **9**, $X = BF_4^-$ et **7**, $X = PF_6^-$ ne sont pas obtenus dans des essais d'alcoylation du sulfénimide **17** par $Me_3O^+BF_4^-$ et du sulfénimide **18** par EtI en présence de $AgPF_6$.

Action des carbanions cyanoacetates sur les sels de succinimidosulfonium

Les chlorures **6**, **8**, **9** et **10** ont déjà été opposés à de nombreux nucléophiles: alcools,¹⁶ phénols^{17,18} amines aliphatiques et aromatiques,^{17,19,20,21} amides,²⁰ amidines,²¹ énamines,²² triphénylalcylidènephosphoranes.²³ Mais leur réactivité vis à vis des carbanions n'avait jamais été examinée.

Les réactions des anions **4c–4g** avec les sels **6** conduisent au succinimide **12** et aux céténimines **20c–20g**. Dans le cas des anions **4d–4g** de faibles quantités du dérivé α -méthylthiométhylé **21** sont également obtenues. Le céténimine de dimérisation **22** est seulement observé à partir de **4d** (Tableau 1).

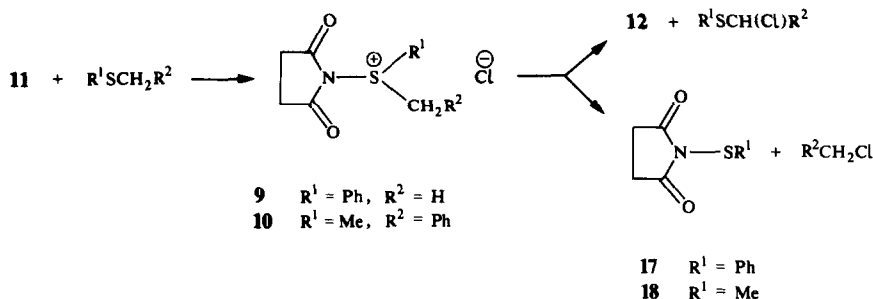


Schéma 2.

Tableau 1. Réaction des anions **4** avec les sels de sulfonium **6***

Anion	R	Sel 6	Conditions	Rdt total (%) [†]	20 : 21 : 22
4c	PhCH ₂	X = BF ₄	18h/20°	40	100 : 0 : 0
4d	Ph ₂ CCN	X = Cl	6h/-8°	35	74 : 13 : 13
4d	Ph ₂ CCN	X = Cl	240h/0°	60	74 : 13 : 13
4d	Ph ₂ CCN	X = BF ₄	18h/20°	65	74 : 12 : 14
4e	(PhCH ₂) ₂ CCN	X = Cl	22h/-8°	30	80 : 20 : 0
4f	Ph(Me)CCN	X = Cl	115h/-6°	70	97 : 3 : 0
4g	Ph(Et)CCN	X = Cl	130h/-10°	65	95 : 5 : 0

* Solvant : THF ($X = BF_4^-$) ou THF/ $CH_2Cl_2 = 50/50$ ($X = Cl$).

† L'anion **4** est partiellement protoné en ester **5** dans le milieu réactionnel.

La structure des céténimines **20a–20g** est déterminée par leurs données spectroscopiques. Elle est en accord avec leur réactivité, décrite dans la partie expérimentale. Afin de confirmer la nature de **20c**, peu stable et non isolé, nous avons opposé l'anion **4c'** à **6**, X = Cl. Cette réaction conduit à un composé dont les spectres IR et RMN montrent qu'il est identique au céténimine **20c'** préparé à partir de **2**.² **20c'** donne des produits d'addition cristallisés **23** et **24c'**, respectivement avec le succinimide et l'eau.²

Les spectres IR et RMN de **22d** sont identiques à ceux d'un échantillon préparé en oxydant **4d** par le diacétate d'iodosobenzène.²⁴

Les proportions de **20** et **21** dépendent de la nature de **4** (Tableau 1). Dans les conditions utilisées, **21** ne résulte pas de l'alcoylation de **4** par le chlorosulfure **13** qui pourrait provenir de la décomposition thermique de **6**, X = Cl. En effet, les mêmes proportions de **20d** et **21d** sont obtenues quelle que soit la nature de X (Cl ou BF₄). D'autre part, nous avons vérifié que les anions **4** ne réagissent pas avec **13** au dessous de 0°. Cette alcoylation n'est observée qu'à une température plus élevée (Tableau 2).

Le Schéma 3 résume les mécanismes proposés. Dans une première étape (voie a), l'addition de l'anion **4** sur le sel **6** conduit au σ -sulfurane **26**. L'intervention des composés présentant un atome de soufre tétracoordiné a déjà permis la rationalisation de nombreux résultats dans les réactions de déplacement nucléophile sur un atome de soufre électrophile,^{26,27} par exemple dans l'action du

N-aminophthalimide sur certains sels de dialkylsuccinimidiosulfonium.²⁸ Les σ -sulfuranes sont des intermédiaires généralement très instables qui se dégradent le plus souvent par un processus hétérolytique^{27,29} et parfois par un processus homolytique.^{1,30} On peut donc prévoir une évolution de **26** vers le sel **27** (voie b) qui est ensuite déprotoné soit par l'anion succinimide,²³ soit par le carbanion **4** (**12** et l'ester **5** sont présents dans le mélange réactionnel). Une transposition sigmatropique (2,3) transforme l'ylure **28** en céténimine **20**.

La formation des esters α -alcoylés **21** peut s'interpréter par la rupture ionique d'une liaison carbone-soufre de **28**. Elle conduit à **4** et au cation méthylméthylènesulfonium **29** qui se recombinaient pour donner **21** et éventuellement **20**. En effet, les rendements de **21** ne deviennent appréciables que dans le cas des anions **4d** et **4e** qui sont d'assez bons nucléofuges. Ces anions correspondent à des esters **5** relativement acides.⁴² Par contre, les anions des esters benzylcyanacétiques ne sont pas de bons nucléofuges et les dérivés **21c** ne sont jamais observés dans les réactions de **4c**, **4c'** avec les sels de sulfonium **6** ou dans l'action d'une base sur le sel **2**.^{2,43}

Cette compétition entre un processus concerté (2,3) et ionique (1,2), selon la nature du groupe partant, a déjà été observée³¹ à partir des ylures d'aryloxysulfonium. La basicité de **4c'** explique sa protonation partielle par le cation **6**, conduisant à l'ester **5c'** et à l'éther d'énol **25** (environ 20%), par l'intermédiaire d'un ylure d'azasulfonium.²⁵

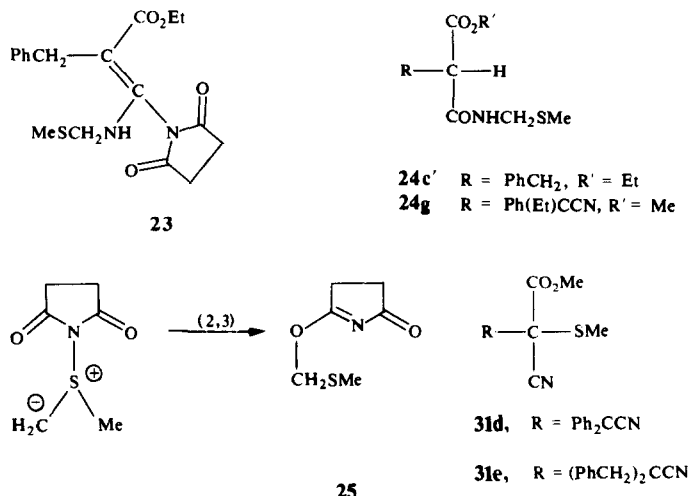


Tableau 2. Alcoylation des anions **4** par MeSCH₂Cl*

Anion	Conditions	Rdt total (%)	<u>20</u> : <u>21</u>
4c'	20h/20°	90 [†]	8 : 92
4d	168h/20°	60	20 : 80
4e	190h/20°	85	32 : 68
4f	3h/reflux	65 [‡]	25 : 75
4g	3h/reflux	55 [‡]	30 : 70

* Solvant : THF/CH₂Cl₂

† Formation des composés **20c'** et **21c'**.

‡ Il se forme également 15 % de Ph(Me)C=C(CN)CO₂Me provenant de la dicyanuration de **4f** et 12 % de pyrrolinone **5h**, produit d'évolution du céténimine **20f'** (voir partie expérimentale).

‡ Il se forme également 20 % de Ph(Et)C=C(CN)CO₂Me.

Un processus radicalaire de type Stevens pourrait également expliquer le réarrangement (1,2) de l'ylure **28**, la rupture homolytique de la liaison carbone-soufre conduisant aux radicaux **30** et MeSCH_2 qui se recombinent ensuite en **21**. Mais ce mécanisme nous semble moins probable car il entrainerait normalement³ la formation d'une certaine quantité des dimères **22** et éventuellement $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$. Or, un seul céténimine, **22a**, est observé.

L'obtention du céténimine **22** se comprend mieux en admettant l'homolyse de la liaison carbone-soufre du sulfurane **26** (voie c, Schéma 3). En compétition avec la voie b, elle apparaît seulement dans le cas de **26d** et donne Me_2S et les radicaux **30d** et succinimidyle. On sait que **30d** se dimérise en **22d**^{1,24} et que le radical succinimidyle conduit à **12** en présence de CH_2Cl_2 .³²

Les réactions suivantes sont en accord avec le mécanisme proposé dans le Schéma 3:

(1) En présence de **6**, $\text{X} = \text{Cl}$, puis d'un excès de NEt_3 , le cyanacétate de méthyle **5a** donne l'ylure stabilisé **32** (Rdt 70%).

Ce résultat indique la formation du sel de sulfonium **27**, précurseur des ylures **28** ou **32**. La déprotonation d'un sel généré *in situ* est une méthode souvent utilisée dans la synthèse des ylures du soufre.^{26,29,33}

(2) L'anion **4b** du phénylcyanacétate réagit sur **6** ($\text{X} = \text{Cl}$ ou BF_4) pour donner **12**, Me_2S , les diesters succiniques diastéréoisomères **33** et divers oligomères dont le trimère **34** qui est identifié par ses spectres de masse¹ et de RMN (Rendement total de 90%). Diverses oxydations de **4b** ont déjà permis la préparation des composés **33** et **34**.^{1,24,34} Nous savons qu'ils ne proviennent pas d'une fragmentation radicalaire de l'ylure **28b** qui conduit normalement au céténimine **20b**.¹ L'évolution du sulfurane **26b** s'effectue donc essentiellement selon la voie (c). Le radical **30b**, fortement stabilisé,^{34,35} présente une durée de vie suffisante pour diffuser hors de la cage de solvant et conduire aux dimères et oligomères avec de bons rendements.

La stoechiométrie de la réaction est un équivalent d'anion **4b** pour un équivalent du sel **6**, ce qui exclut la possibilité d'une addition nucléophile¹ de **4b** sur le cation

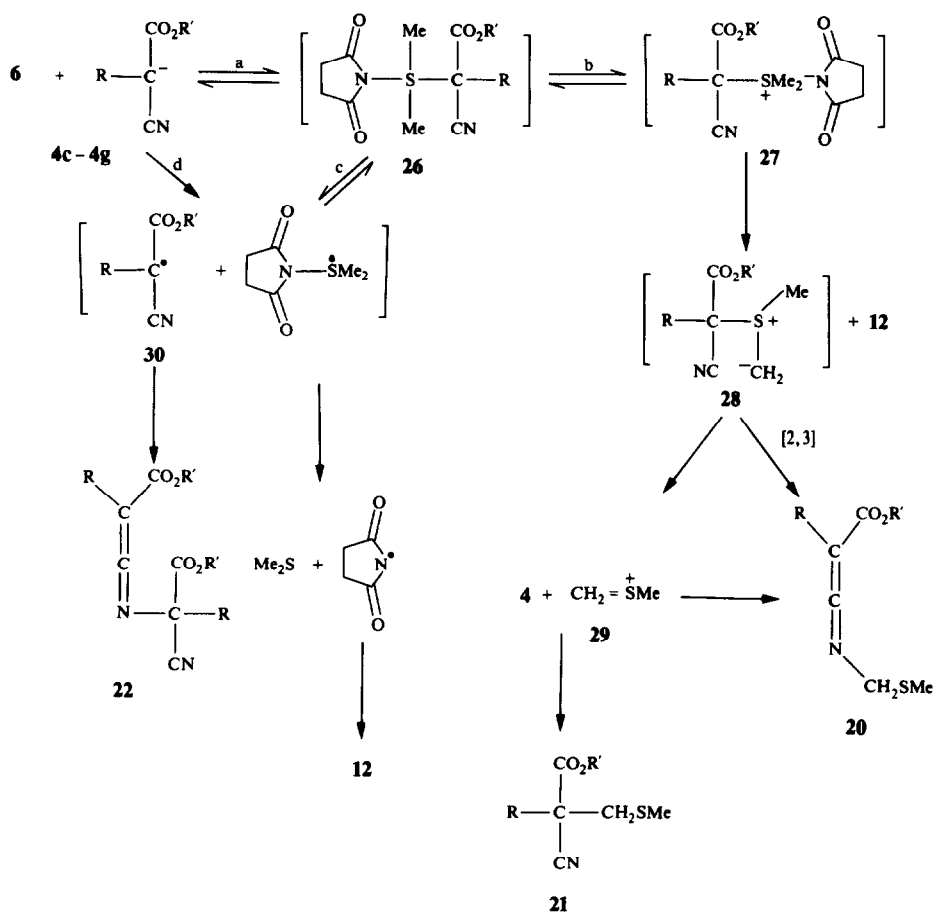
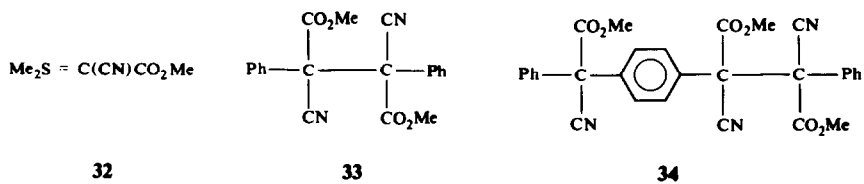


Schéma 3.



32

33

34

sulfonium **27b** déjà formé par décomposition ionique de **26**. La stoechiométrie de ce processus serait deux équivalents d'anion **4b** pour un équivalent de **6**.

Un transfert monoélectronique,^{30b,36} entre **4b** et le cation diméthylsulfonium **6**, pourrait aussi rendre compte de l'apparition du radical **30b** (voie d, Schéma 3). Une oxydation de ce type est suggérée lorsque l'anion nitro-2 propyl-2 est opposé au bromure de paranitrobenzyl-diméthylsulfonium.³⁷ Mais la formation directe du σ -sulfurane selon la voie a, qui est généralement admise lorsqu'un anion est opposé à un cation sulfonium,^{27,29} permet d'expliquer simplement l'ensemble des résultats observés, quelle que soit la nature de R.

(3) L'action de **4d** sur les sels d'éthylméthylsulfonium **7** (X = Cl et PF₆) conduit au céténimine N-éthylthiométhylé **35d** (très prépondérant) et aux esters α -alcoylés **37d** et **38d** (Tableau 3). L'analyse RMN du mélange réactionnel permet également de déceler les céténimines **22d** et **36d** (Rdt < 5%).

Par contre, le maintien à la température ambiante de **7**, X = Cl, pendant quelques heures avant addition de **4d**, provoque la formation préférentielle des composés **38d** et **36d**. Elle est attribuée à l'alcoylation de l'anion mésomère **4** par le sulfure halogéné **14** provenant de la décomposition thermique de **7**.

L'utilisation de **4h** et de **7**, X = Cl entraîne des observations analogues: **35h** est prépondérant lorsque la réaction est effectuée à -30° mais **38h** est le principal produit formé à la température ambiante (Tableau 3).

Les résultats obtenus à -30° sont bien expliqués par les réarrangements des ylures **40** et **41**, le sel de sulfonium **39** conduisant préférentiellement à **40** qui correspond au départ de l'hydrogène le plus acide (Schéma 4). Dans les sels d'éthylméthylsulfonium, l'acidité du

méthylène est beaucoup plus faible que celle du groupe méthyle lié au soufre.^{25,38}

(4) Le chlorure de succinimidotétraméthylène-sulfonium **8** transforme l'anion **4d** en un mélange des composés **22**, **42** et **43** avec un rendement total voisin de 65% (Schéma 5). Le dimère **22d** est le plus abondant dans ce mélange (environ 60%). Le céténimine **42d**, peu stable et en faible quantité, est uniquement caractérisé par IR.

Dans les mêmes conditions (48 hr à -30°), **4d** est lentement alcoylé par le chloro-2 tétrahydrothiophène **16** (Rdt 8% en ester **43d**).

La formation prépondérante du dimère **22** s'explique par l'acidité relativement faible des hydrogènes en α du soufre dans le sel **44**. La lente déprotonation de **44** en ylure **46** limite le déplacement de l'équilibre **45** \rightleftharpoons **44** et par suite favorise la décomposition radicalaire du sulfurane **45**.

(5) Le traitement de **4d** par l'hexachloroantimonate de S-méthyl S-phényl S-succinimidodisulfonium **9**, entraîne la formation du dérivé chloré **47d** mais le thioanisole et le céténimine de dimérisation **22d** sont également récupérés (environ 25%). Les composés qui résulteraient du réarrangement de l'ylure **49** ne sont pas observés. Ce résultat montre que la déprotonation de **48** en **49** est suffisamment lente pour que la réaction évolue uniquement selon la décomposition homolytique du σ -sulfurane correspondant (réaction analogue à la voie c du Schéma 3).

Signalons que l'anion **4d** est essentiellement protoné par le cation benzylméthylsuccinimidodisulfonium **10** qui présente un méthylène relativement acide. On isole l'ester **5d** et l'imide **51** qui résulte de l'évolution de l'ylure d'azasulfonium **50**.³⁹ L'ester **52d** est également formé en faible quantité.

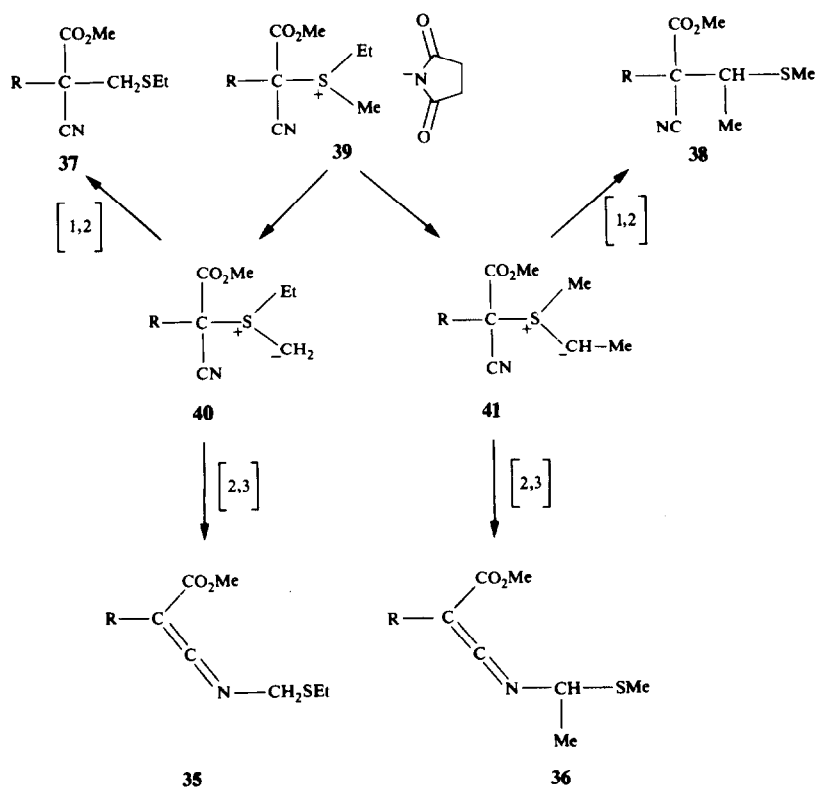


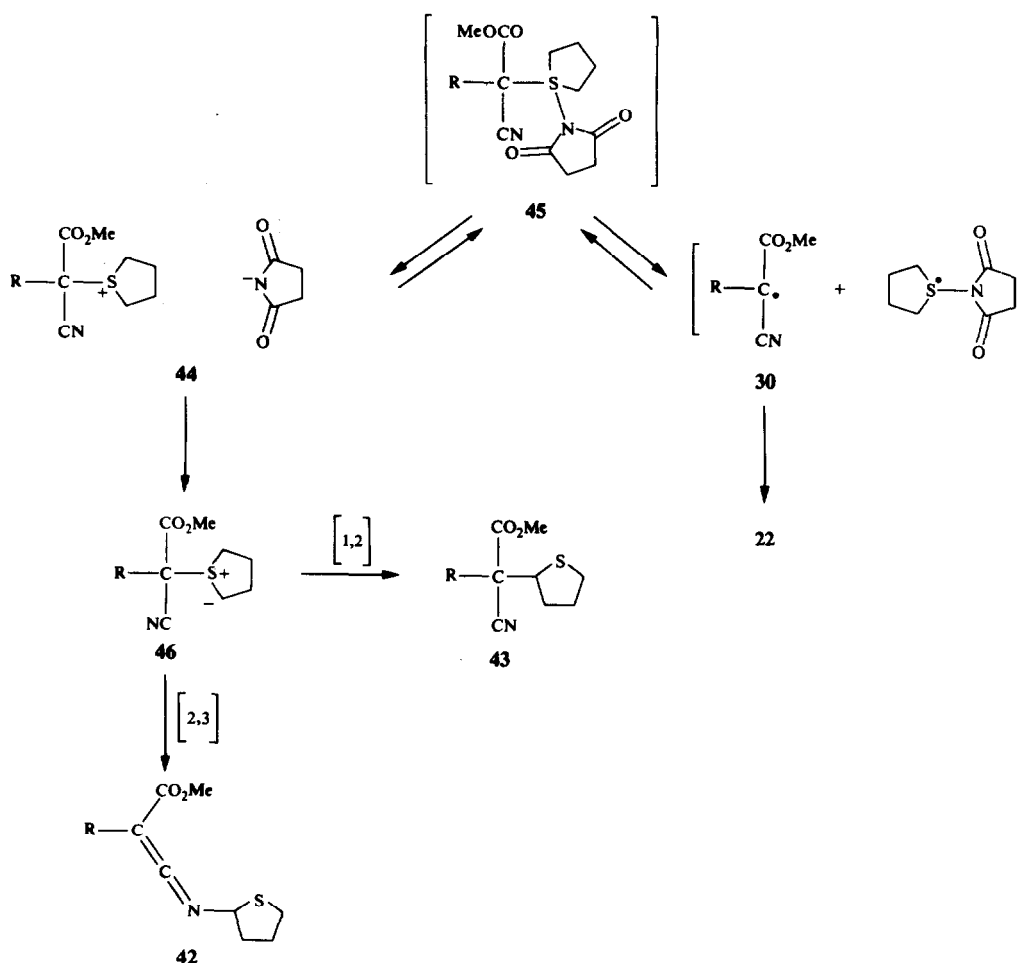
Schéma 4.

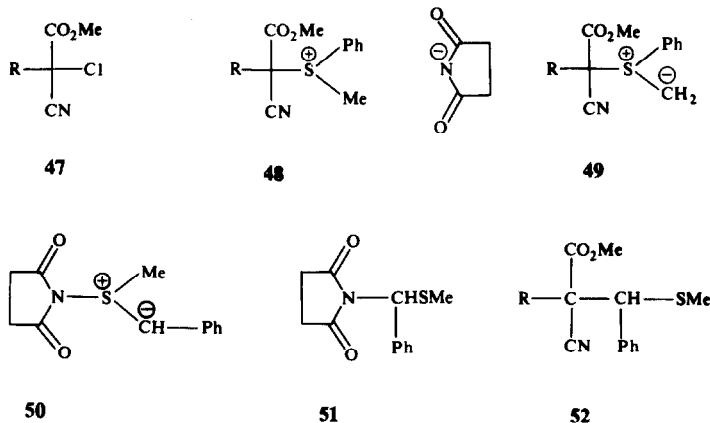
Tableau 3. Réaction de anions **4** avec les sels de sulfonium **7** ou avec leurs produits de décomposition **14** et **15***

$$\begin{array}{c}
 \text{4} + \text{7} \longrightarrow \\
 \begin{array}{cccc}
 \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me}) \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{SEt} \\ \text{35} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me}) \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe} \\ \text{36} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me}) \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \text{37} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me}) \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe} \\ \text{38} \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Anion	Sel 7	Conditions	Rdt total (%)	35	36	37	38
4a	X = Cl	18h/-30°	45	75	-	18	7
4d	X = PF ₆	18h/20°	55	75	-	20	5
4d	X = Cl	48h/20°	65	-	30	5	65
4h	X = Cl	18h/-30°	45	82	-	12	6
4h	X = Cl	48h/20°	65	-	15	5	80

* Solvant : THF (X=PF₆) ou THF/CH₂Cl₂ = 50/50 (X=Cl).
7, X = Cl est toujours obtenu à -30° (2 h). **4** est ajouté soit à -30° (action sur **7**) soit à 20° (action sur **14** et **15**).


 Schéma 5. (R = Ph₂CCN).



CONCLUSION

Nous avons montré que les réactions des anions 4 avec les sels d'alkylméthylsuccinimidodisulfonium 6 et 7 peuvent être raisonnablement interprétées par une addition nucléophile conduisant à un σ -sulfurane. Mis à part 26b, cet intermédiaire se décompose principalement de façon hétérolytique, avec formation d'un succinimide de sulfonium puis d'un ylure. Celui-ci se réarrange en céténimine selon un processus sigmatropique (2,3) dont nous avons souligné le caractère de généralité pour les β -cyanoylures. Toutefois, une transposition ionique peut intervenir concurremment à cette transposition concertée lorsque l'ylure présente un bon groupe partant sur l'atome de soufre. L'importante fragmentation homolytique des σ -sulfuranes obtenus à partir des sels 8 et 9 peut être attribuée à une plus lente déprotonation des succinimides de sulfonium en équilibre avec ces sulfuranes. Au contraire, lorsque l'acidité des hydrogènes en α du soufre devient suffisamment grande (cas du sel 10), l'anion 4 se comporte uniquement comme une base et conduit à un ylure d'azasulfonium. Les mécanismes proposés^{1,2} pour expliquer l'action d'une base ou d'un nucléophile sur les sels de sulfonium 1 et 2 entrent bien dans le cadre des interprétations que nous venons de développer.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ¹H sont enregistrés à 100 MHz sur un spectrographe Jeolco JNM MH 100 (solvant CDCl₃ sauf indication contraire, référence interne TMS, déplacements chimiques en ppm, constantes de couplage en Hz, s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet). Les spectres IR sont obtenus avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 225 (suspension solide dans le nujol ou film liquide, position des bandes d'absorption en cm⁻¹). Les spectres de masse sont enregistrés sur un spectromètre Varian Mat 311 (énergie d'ionisation 70 eV). Les points de fusion sont pris sur un banc Kofler.

L'hexachloroantimonate de méthylphénylsulfonium 9 est obtenu selon.¹⁴ Les sulfénimides 17^{13,15,40} (RMN δ 2.79s, CH₂), 18⁴⁰ (RMN δ 2.49s, CH₃; 2.88s, CH₂) et 19^{12,15,40} sont préparés selon.^{12,15} Les réactions de synthèse et d'évolution des chlorures de succinimidodisulfonium 6-10 (hygroscopiques) sont toujours effectuées sous atmosphère d'azote sec, dans des solvants (CH₂Cl₂, THF) séchés et distillés selon les techniques habituelles. Le nucléophile 4 doit être ajouté aux chlorures 6-10 préalablement formés ($t \geq -30^\circ$) pour éviter son halogénéation par le *N*-chlorosuccinimide 11.

Préparation des chlorures de sulfonium 6, 7 et 8, selon une modification de la méthode décrite par Vilsmaier et Sprügel.⁹ On dissout 15 mmoles de *N*-chlorosuccinimide 11 dans 40 ml de

CH₂Cl₂. On refroidit à -10° (6) ou -30° (7 et 8) et on ajoute 15 mmoles de sulfure (Me₂S, MeSEt ou tétrahydrothiophène) en solution dans 10 ml de CH₂Cl₂. Les sels 6 et 8 précipitent immédiatement. Le mélange réactionnel est maintenu à basse température jusqu'à addition de l'anion 4 (1 à 2 hr).

Lorsque ce mélange est porté à la température ambiante, avant addition de 4, on observe la dissolution des sels 6 et 8. L'analyse par RMN du résidu obtenu après évaporation du solvant montre la formation du succinimide 12 et des sulfures α -chlorés 13,⁹ 14 et 15¹⁰ ou 16.¹¹ L'utilisation de 16, jamais isolé,¹¹ doit être réalisée *in situ*.

Préparation des fluoroborate et fluorophosphate de sulfonium 6 et 7. Une solution contenant 30 mmoles de sulfénimide 18 dans 40 ml de MeCN sec est ajoutée rapidement à 15 mmoles de Me₃O⁺BF₄⁻ ou Et₃O⁺PF₆⁻. Le réactif le plus coûteux est en défaut (0.5 eq.). Les rendements seront calculés par rapport au sel de Meerwein. Le mélange est maintenu à 0° pendant plusieurs jours. Après évaporation sous pression réduite, le résidu est lavé trois fois par Et₂O/CHCl₃ (50/50) puis repris par 20 ml d'éthanol absolu. Les cristaux insolubles dans EtOH sont filtrés et séchés sous vide. Ils peuvent être conservés pendant plusieurs mois à la température ambiante et à l'abri de l'humidité. (6, X = BF₄) (67% après 23 jours): F = 171-173°; RMN (CD₃COCD₃) δ 3.70 (s, CH₃); 3.03 (s, CH₂); IR 1755 (C=O). (7, X = PF₆) (38% après 9 jours): F = 158-160°; RMN (CD₃COCD₃) δ 1.56 (t, CH₃); 3.70 (s, CH₃); 3.07 (s, CH₂); 4.15 (m, CH₂); IR 1747.

Préparation du fluoroborate de benzylméthylsuccinimidodisulfonium 10 selon un mode opératoire identique, à partir d'un excès de 19 et du tétrafluoroborate de triméthylxonium en solution dans CH₃NO₂ (48% après 7 jours), F = 164-166°; RMN (CD₃CN) δ 3.48 (s, CH₃); 2.85 (s, CH₂); 5.19 et 5.04 (AB, CH₂, J = 12 Hz); IR 1745.

Réactions des anions 4c-4g avec les sels de sulfonium 6. Les anions 4 sont opposés au chlorure de sulfonium 6 à une température suffisamment basse pour éviter l'apparition du sulfure α -chloré 13 qui provoque leur alcoylation au dessus de 0°. Les réactions de 4 avec le fluoroborate 6 sont toujours effectuées à la température ambiante.

Mode opératoire général. 15 mmoles de NaH sont recouverts par 30 ml de THF anhydre. On ajoute 15 mmoles d'ester 5 dissous dans 20 ml de THF. Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, la solution de l'anion 4 (jaune ou rouge) est filtrée, éventuellement refroidie, puis additionnée à la quantité stœchiométrique du sel 6, X = Cl (en suspension dans CH₂Cl₂) ou du sel 6, X = BF₄ (en suspension dans le THF). On observe la dissolution du sel de sulfonium suivie de la précipitation de NaCl ou NaBF₄. Après quelques heures de réaction (Tableau 1), la solution est filtrée, le solvant est évaporé sous pression réduite et le mélange restant (contrôlé par IR et RMN) est repris par 100 ml d'eau, 10 ml d'HCl 3N et extrait deux fois par 30 ml d'éther. Le succinimide 12 et le DMSO sont entraînés dans la phase aqueuse. La phase organique est lavée par NaOH N/2 pour éliminer l'anion 4 n'ayant pas réagi. Elle est séchée sur Na₂SO₄ puis l'éther est distillé sous faible pression. Les proportions relatives

des divers composés formés sont déterminées par l'analyse RMN du résidu obtenu. Le céténimine **20c** est hydrolysé en amide. Les céténimines **20d**, **20f** et **20g** sont recristallisés dans un mélange benzène-cyclohexane ou éther-cyclohexane (Tableau 4). Les esters α -méthylthiométhylés **21d**–**21g** (Tableau 5) et le céténimine de dimérisation **22d** (voir réaction de l'anion **4d** avec le sel **8**) sont identifiés dans les filtrats par comparaison avec les données IR et RMN d'échantillons authentiques. Une faible quantité d'amide **24g** est isolée dans le filtrat de recristallisation de **20g**. **24g**, F = 169° (MeOH); RMN δ 0.85 (t, CH₃); 2.26 (s, CH₃); 3.45 (s, CH₃); 2.24 (m, CH₂); 4.47 (m, CH₂); 3.82 (s, CH); IR 2235 (C≡N); 1752 et 1641 (C=O); 3290 (N–H); C₁₆H₂₀N₂O₃S; calc. C, 60.00; H, 6.25; N, 8.75%; trouvé C, 59.79; H, 6.25; N, 8.62%.

Réaction de l'anion **4c'** avec le sel **6**, X = Cl, selon le mode opératoire précédent (4 hr à 0°). L'analyse par RMN du mélange réactionnel brut montre la formation du succinimide **12**, du céténimine **20c'**,² de l'éther d'énol **25²⁵** (soluble dans H₂O) et du composé **23**. Environ 60% d'ester **5c'** sont également récupérés. Après traitement, l'énamine **23** (un isomère) cristallise dans EtOH (Rdt 18%). Le céténimine **20c'** est une huile instable qui s'hydrolyse rapidement en amide **20c'**,² **20c'**; RMN δ 1.23 (t, CH₃); 2.10 (s, CH₃); 3.47 (s, CH₂); 4.17 (q, CH₂); 4.39 (s, CH₂); IR

2046 (C=C=N); 1692 (C=O). **25**; RMN δ 2.30 (s, CH₃); 2.70 (m, CH₂, 4H); 5.50 (s, CH₂, 2H). **24c'**; F = 92° (Et₂O/C₆H₆); RMN δ 1.16 (t, CH₃); 2.05 (s, CH₃); 4.14 (q, CH₂); 4.32 (m, NH–CH₂S); 3.40 (m, CH₂CH); IR 1648 et 1737 (C=O); 3235 (N–H); C₁₄H₁₉NO₃S; calc. C, 59.78; H, 6.76; N, 4.98%; trouvé C, 59.82; H, 6.68; N, 5.00%. **23**; F = 130° (EtOH); RMN δ 1.13 (t, CH₃); 2.07 (s, CH₃); 2.58 (m, CH₂, 4H); 3.40 (s, CH₂–C); 4.02 (d, CH₂–S, J = 7); 4.11 (q, CH₂O); 9.19 (t, NH); IR 1785, 1720, 1662 (C=O); 1603 (C=C); 3260 (NH); C₁₈H₂₂O₄N₂S; Calc. C, 59.67; H, 6.08; N, 7.73; S, 8.84%; trouvé C, 59.78; H, 6.14; N, 7.66; S, 8.77%.

Alcoylation des anions **4c'** et **4d**–**4g** par le chlorodiméthylsulfure **13**. A une solution de 15 mmoles d'anion **4** dans 50 ml de THF on ajoute 20 ml de CH₂Cl₂ contenant 20 mmoles de MeSCH₂Cl. Les conditions de la réaction sont indiquées dans le Tableau 2. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par Et₂O, lavé par NaOH N/2 et séché sur Na₂SO₄. L'ester **21c'** est purifié par distillation fractionnée sous pression réduite. Les esters **21d**–**21f** sont recristallisés dans MeOH (Tableau 5).

Réactivité des céténimines **20d** et **20f**. Les céténimines **20d**–**20g** se cyclisent à la température ambiante sous l'action des ions alcoolate et cyanure. La réaction s'interprète par une attaque nucléophile sur le carbone sp du céténimine suivie d'une ad-

Tableau 4. Analyses, spectres IR et de RMN des céténimines *N*-méthylthiométhylés **20**

Céténimine	F° C	Calc. %			Trouvé %			$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C=N}$	$\nu_{C=O}$	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}
		C	H	N	C	H	N					
20c	‡	-	-	-	-	-	-	-	2035	1705	2.09s 3.75s	3.49 s 4.42 s
20d	95	68.57	5.14	8.00	68.42	5.11	7.94	2238	2055	1699	2.14s 3.72s	4.20 s
20e	†	69.84	5.82	7.40	69.70	5.87	6.99	2238	2050	1700	1.80s 3.74s	3.15, 3.52(AB, J=14) 4.08 s
20f	76	62.50	5.55	9.72	62.16	5.58	9.98	2242	2052	1701	1.78s 2.12s 3.55s	4.56 s
20g	70	63.57	5.96	9.27	63.60	6.03	9.24	2232	2052	1698	0.93t 2.25s 3.58s	2.08m 4.59s

‡ Huile non purifiée.

† Huile purifiée par chromatographie sur plaque de gel de silice G selon Sthal (éluant : éther/éther de pétrole = 50/50).

Tableau 5. Analyses, spectres IR et de RMN des esters α -méthylthiométhylés **21**

Ester	F° C	Calc. %			Trouvé %			$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$	δ_{CH_3}	δ_{CH_2}
		C	H	N	C	H	N				
21c'	-	63.88	6.46	5.32	64.12	6.18	5.20	2241	1742	1.16 t 2.24 s	3.10, 2.89(AB, J=15) 3.17 s 4.14 q
21d	129	68.56	5.14	8.00	68.52	5.05	8.50	2240	1748	2.22 s 3.76 s	3.22, 3.76(AB, J=14)
21e	130	69.84	5.82	7.40	70.17	6.00	6.80	2240	1744	2.07 s 3.73 s	2.37, 3.10(AB, J=14) 2.99, 3.22(AB, J=14) 3.02 s
21f *	82	62.50	5.55	9.72	62.50	5.60	9.51	2240	1748	2.08 s 2.28 s 3.51 s	3.16, 3.53(AB, J=14)
21g *	†	-	-	-	-	-	-	2240	1746	0.98 t 2.26 s 3.44 s	2.50 m 3.28, 3.56(AB, J=13)

* Un diastéréoisomère.

† Huile non purifiée.

dition intramoléculaire sur le groupe nitrile. Après hydrolyse acide, le succinimide **53** est isolé à partir de **20d** et de MeONa. La cyano-2 méthoxycarbonate-3 Δ_2 pyrrolinone-5 **54** est obtenue à partir de **20f** et de KCN.

On prépare 10 ml d'une solution de méthylate de sodium 0.15 M. On ajoute une mmole de céténimine **20d** dissous dans 20 ml de MeOH anhydre. Le mélange est abandonné pendant 5 hr à 20°, dilué, acidifié par HCl 3N puis légèrement chauffé. Le succinimide **53** cristallise, F = 128° (MeOH); Rdt 90%; RMN δ 2.11 (s, CH₃); 3.24 (s, CH₃); 4.58, 4.70 (AB, CH₂, J = 14); 4.67 (s, CH); IR 1776, 1737, 1702 (C=O); C₂₀H₁₉NO₄S; calc. C, 65.04; H, 5.15; N, 3.79%; trouvé C, 64.88; H, 5.11; N, 3.69%.

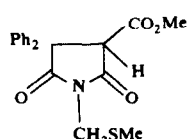
A 5 mmoles de céténimine **20f** dissous dans 20 ml de THF, on ajoute 10 mmoles de KCN. Le mélange est porté à reflux pendant 3 hr, dilué et acidifié. La solution aqueuse est lavée par Et₂O, légèrement chauffée puis extraite à l'éther. Après lavage par NaOH N/2, l'évaporation de la phase étherée donne le composé **54**; F = 126° (MeOH); Rdt 50%; RMN δ 1.81 (s); 2.07 (s); 3.67 (s) (CH₃); 4.65 (s, CH₂); IR 2231 (C≡N); 1738, 1704 (C=O); 1610 (C=C); MS *m/e* 316 (M⁺); 269 (M⁺ - SMe), 241 (M⁺ - COSMe); C₁₆H₁₆N₂O₃S; calc. C, 60.76; H, 5.06; N, 8.86%; trouvé C, 61.02; H, 4.71; N, 8.77%.

Réaction de l'anion 4a avec le sel 6, X = Cl. A 15 mmoles du sel de sulfonium en suspension dans CH₂Cl₂, on ajoute 15 mmoles d'ester **5a** puis 30 mmoles de NEt₃ dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂. On obtient une suspension jaune qui est agitée pendant 6 hr à -10°. Après évaporation du solvant sous pression réduite, l'ester n'ayant pas réagi est solubilisé dans 20 ml d'éther sec. Le résidu cristallisé est filtré, repris par 20 ml de benzène chaud et de nouveau filtré pour éliminer Cl⁻HNEt₃ insoluble. L'ylure **32** (soluble dans H₂O) est séparé du succinimide **12** après plusieurs recristallisations dans un mélange MeOH/Et₂O. **32**; F = 159°; RMN δ 2.86 (s, CH₃, 6H); 3.68 (s, CH₃, 3H); IR 2170 (C≡N); 1654 (C=O); C₆H₈N₂O₂S; calc. C, 45.28; H, 5.66; N, 8.80%; trouvé C, 45.42; H, 5.80; N, 9.00%.

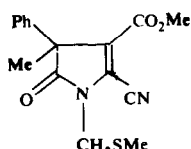
Réaction de l'anion 4b avec les sels 6, selon le mode opératoire général (3 hr à -10°, X = Cl; 1 hr à 20°, X = BF₄). Lorsque l'anion est utilisé en excès (30 mmoles pour 15 mmoles du sel de sulfonium), cet excès est intégralement récupéré en fin de réaction et éliminé par lavage avec une solution de soude N/2. Les deux diesters diastéréoisomères **33** sont séparés et recristallisés dans le méthanol.³⁴ Le trimère **34** (Rdt < 5%) est identifié par RMN³⁴ et spectrographie de masse,¹ dans un mélange **33** + **34** enrichi en trimère après plusieurs recristallisations dans MeOH.

Le sel de sodium **4b** a également été isolé, séché, dissous dans CD₃CN et ajouté au sel **6, X = BF₄** en solution dans CD₃CN. Cette opération permet de suivre la réaction par RMN à la température ambiante et d'observer la formation de Me₂S.

Réaction des anions 4d et 4h avec les sels 7, selon le mode opératoire déjà décrit dans le cas des sels 6 (-30°, X = Cl; 20°, X = PF₆). Le céténimine **35h** cristallise lorsque le résidu, insoluble dans NaOH N/2, est repris par un mélange éther-éther de pétrole. Les composés huileux **35d** et **37d** sont partiellement séparés par chromatographie sur couche mince de gel de silice (éluant: éther-éther de pétrole, 60:40). **35d**; RMN δ 1.23 (t, CH₃); 3.73 (s, CH₃); 2.59 (q) et 4.28 (s) (CH₂); IR 2235 (C≡N); 2049 (C=C=N); 1708 (C=O). **37d**; RMN δ 1.20 (t, CH₃); 3.68 (s, CH₃); 2.66 (q, CH₂); 3.23 et 3.71 (AB, CH₂, J = 14); IR 2243 (C≡N); 1751 (C=O). **35h**; F = 109° (Et₂O); RMN δ 1.10 (t, CH₃); 3.70 (s, CH₃); 2.41 (q) et 4.40 (s) (CH₂); IR 2226, 2059, 1695; C₂₁H₁₈N₂O₂S; calc. C, 69.61; H, 4.97; N, 7.73%; trouvé C, 69.20; H, 4.83; N, 7.96%. **37h** (huile); RMN δ 1.28 (t, CH₃); 3.79 (s, CH₃); 2.62 (q, CH₂); le système AB correspondant aux protons du méthylène en α du



53



54

carbone asymétrique est masqué par les signaux des composés **35h** et **36h** également présents dans ce mélange. IR: 2231; 1747.

Alcoylation des anions 4d et 4h par les sulfures α -chlorés 14 et 15. Ces sulfures ne sont pas isolés. La solution du chlorure de sulfonium **7** dans CH₂Cl₂ est simplement portée à la température ambiante pendant 2 hr, avant addition de l'anion **4** (et pendant 48 hr après cette addition). La suite du mode opératoire reste inchangée. Un mélange des deux diastéréoisomères **38h** cristallise lorsque le résidu est repris par de l'éther additionné d'éther de pétrole. Les composés huileux **36d** et **38d** sont partiellement séparés par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther-éther de pétrole, 40:60). **36d**; RMN δ 1.08 (d), 2.12 (s) et 3.71 (s) (CH₃); 4.54 (q, CH); IR 2237 (C≡N); 2052 (C=C=N); 1712 (C=O). **38d**, RMN (deux diastéréoisomères) δ 1.56 et 1.28 (d), 1.94 et 2.19 (s); 3.54 et 3.53 (s) (CH₃); IR 2237, 1751. **36h** (huile); RMN δ 1.10 (d), 2.19 (s), 3.65 (s) (CH₃); 4.52 (q, CH); IR 2237, 2050, 1702. **38h**; F = 181° (Et₂O-C₆H₆) (un diastéréoisomère pur); RMN δ 1.44 (d), 2.38 (s), 3.19 (s) (CH₃); 3.42 (q, CH); IR 2235, 1741; C₂₁H₁₈N₂O₂S; calc. C, 69.61; H, 4.97; N, 7.73%; trouvé C, 69.44; H, 4.81; N, 8.18%. F = 161° (Et₂O-C₆H₆) (autre diastéréoisomère prépondérant); RMN δ 2.02 (d), 2.13 (s), 3.20 (s) (CH₃); 3.42 (q, CH); IR 2233, 1747; trouvé C, 69.32; H, 4.87; N, 7.93%.

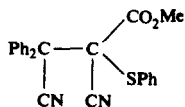
Réaction de l'anion 4d avec le sel 8, selon le mode opératoire habituel (48 hr à -30°). Le dimère **22d** est très prépondérant dans le mélange réactionnel mais la complexité des spectres de RMN et l'instabilité du céténimine **42d** ne permettent pas les déterminations exactes des pourcentages relatifs. Les composés **22d** et **43d** cristallisent lorsque ce mélange est repris par Et₂O. Le céténimine **42d**, non purifié, est identifié par IR. **22d**; F = 191° (MeOH); RMN δ 3.47 (s) et 3.58 (s) (CH₃); IR 2238 (C≡N); 2026 (C=C=N); 1718 et 1766 (C=O); C₂₆H₂₆N₄O₄; Calc. C, 74.74; H, 4.49; N, 9.68%; trouvé C, 74.39; H, 4.42; N, 9.51%. **43d**; F = 190° (MeOH) (un diastéréoisomère); Rdt 18%; RMN δ 3.71 (s, CH₃); 1.80, 2.20 et 2.76 (m, CH₂); 4.44 (m, CH); IR 2241 (C≡N); 1738 (C=O); MS *m/e* 376 (M⁺); 317 (M⁺ - CO₂Me) (100); C₂₂H₂₀N₂O₂S; calc. C, 70.21; H, 5.32; N, 7.44%; trouvé C, 70.23; H, 5.29; N, 7.75%. **42d**, IR 2048 (C=C=N); 1716 (C=O).

Alcoylation de l'anion 4d par le tétrahydrothiophène α -chloré 16 (obtenu en solubilisant le sulfure et le N-chlorosuccinimide **11** dans CH₂Cl₂ à 20°). La réaction, lente à -30°, devient légèrement plus rapide à la température ambiante (Rdt total 30%). Elle conduit principalement à l'ester **43d** mais on note aussi la présence de son isomère N-alcoylé **42d**. Le composé **43d** est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther-éther de pétrole, 40:60) et isolé comme précédemment.

Réaction de l'anion 4d avec le sel 9, X = SbCl₆, selon le mode opératoire habituel (17 hr à 20° dans le THF). Après lavage par NaOH N/2, le mélange réactionnel est repris par 10 ml d'éther sec ce qui entraîne la cristallisation du céténimine **22d** puis de l'ester α -chloré **47d** (Rdt 50%); F = 96-98° (MeOH) RMN δ 3.74 (s, CH₃); IR 2235, 1774; C₁₈H₁₃N₂O₂Cl; calc. C, 66.56; H, 4.01; N, 8.63%; trouvé C, 66.34; H, 4.05; N, 8.75%.

Réaction de l'anion 4d avec les produits de décomposition du sel 9, X = Cl. L'addition de **4d** au mélange de **11** et PhSMe, en solution dans CH₂Cl₂ constamment maintenue à -10°, entraîne uniquement la formation de l'ester chloré **47d**, ce qui montre que l'oxydation du thioanisole ne s'est pas produite dans ces conditions. Lorsque cette addition est effectuée au dessus de 0°, elle conduit essentiellement à l'ester α -thiophénylé **55** (Rdt 15%). En effet, **4d** est rapidement sulfénylé par **17** mais n'est pas alcoylé par PhSCH₂Cl⁴¹ qui est le produit principal (80%) de la décomposition du chlorure de sulfonium **9**. Le composé **55** est identifié par comparaison avec un échantillon préparé de la façon suivante, à la température ambiante: à une solution de 15 mmoles d'anion **4d** dans 50 ml de THF, on ajoute 15 mmoles du sulfénimide **17** dissous dans 30 ml de THF. Le succinimide de sodium précipite immédiatement. Il est filtré et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris par Et₂O, lavé par de l'eau puis par de la soude N/2. **55** cristallise par évaporation de l'éther; F = 169° (MeOH); Rdt 95%; RMN δ 3.38 (s, CH₃); IR 2240; 1751; C₂₄H₁₈N₂O₂S; calc. C, 72.36; H, 4.52; N, 7.03%; trouvé C, 72.44; H, 4.51; N, 6.81%.

Réaction des anions 4d et 4h avec les produits de décomposition du sel 10, X = Cl, selon le mode opératoire général



55

(18 hr à -30° ou 3 hr à 20°). L'addition d'un anion au mélange résultant de l'oxydation de PhCH_2SMe provoque sa sulfénylation par **18** et son alcoylation par le (chloro-1 benzyl) méthylsulfure,³⁹ même lorsque la température du milieu réactionnel est toujours restée inférieure à 0° . Après lavage par $\text{NaOH } N/2$, les composés **31d** et **52d** (deux diastéréoisomères) sont séparés par chromatographie sur couche mince de gel de silice (éluant: éther-éther de pétrole, 45:55). Les composés **31h** et **52h** sont séparés par recristallisation fractionnée dans MeOH . **31d**, Rdt 30%; $F = 126^\circ$ (C_6H_{12}); RMN δ 2.27 (s) et 3.72 (s) (CH_3); IR 2245, 1733; $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$; calc. C, 67.86; H, 4.77; N, 8.33%; trouvé C, 67.58; H, 4.81; N, 8.67%. **52a**, Rdt 45%; $F = 140^\circ$ (C_6H_{12}) (un diastéréoisomère); RMN δ 1.92 (s, CH_3); 3.60 (s, CH_3); 4.76 (s, CH); IR 2247, 1740; $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$; calc. C, 73.24; H, 5.16; N, 6.58%; trouvé C, 73.09; H, 5.08; N, 6.45%; autre diastéréoisomère dans un mélange des isomères **52d**, RMN δ 1.68 (s), 3.09 (s), 4.68 (s). **31h**; Rdt 30%; $F = 140^\circ$ (MeOH); RMN δ 2.37 (s), 3.76 (s); IR 2245, 1749; $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$; calc. C, 68.26; H, 4.29; N, 8.39%; trouvé C, 68.67; H, 4.32; N, 8.65%. **52h**; Rdt 30%; $F = 204$ (MeOH) (un diastéréoisomère); RMN δ 1.93 (s, CH_3); 2.76 (s, CH_3); 4.32 (s, CH); IR 2237, 1751; $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$; calc. C, 73.58; H, 4.72; N, 6.60%; trouvé C, 73.57; H, 4.78; N, 6.59%; autre diastéréoisomère, RMN δ 1.80 (s), 3.88 (s), 3.92 (s).

Les esters α -sulfénylés **31d** et **31h** sont également obtenus (Rdt 80–90%) en traitant les anions **4** par le sulfénimide **18**, selon le mode opératoire précédent.

Réaction de l'anion 4d avec le sel 10, $X = \text{BF}_4$. Elle est effectuée selon le mode opératoire habituel (17 hr à 20° , THF) dans des conditions rigoureusement anhydres afin d'éviter l'hydrolyse de **10**, particulièrement hygroscopique. L'analyse par RMN du mélange réactionnel montre la formation de l'ester **5d**, de l'imide **51**³⁹ et d'une faible quantité des deux diastéréoisomères **52d** (5–10%). **51**, RMN δ 2.10 (s, CH_3); 2.59 (s, CH_2); 6.20 (s, CH).

RÉFÉRENCES

- G. Morel, E. Marchand et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* 3719 (1978).
- G. Morel, S. Khamsithideth et A. Foucaud, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 274 (1978).
- B. M. Trost et L. S. Melvin Jr., *Sulfur Ylides*, p. 108. Academic Press, New York (1975).
- E. Vilsmaier et R. Bayer, *Synthesis* 46 (1976); E. Vilsmaier, R. Bayer, I. Laengenfelder et U. Welz, *Chem. Ber.* 111, 1136 (1978); E. Vilsmaier, R. Bayer, U. Welz et K. H. Dittrich, *Ibid.* 111, 1147 (1978); P. G. Gassman et R. J. Balchunis, *Tetrahedron Letters* 2235 (1977).
- J. E. Baldwin, R. E. Hackler et D. P. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1083 (1968); A. Terada et Y. Kishida, *Chem. Pharm. Bull. Japan* 18, 991 (1970).
- P. A. Griego, M. Meyers et R. S. Finkelhor, *J. Org. Chem.* 39, 119 (1974).
- G. Pourcelot, L. Veniard et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1275, 1281 (1975).
- S. Julia, D. Michelot et G. Linstrumelle, *C.R. Acad. Sci.* 278C, 1523 (1974).
- E. Vilsmaier et W. Sprügel, *Annalen* 747, 151 (1971).
- D. L. Tuleen et T. B. Stephens, *J. Org. Chem.* 34, 31 (1969).
- D. L. Tuleen et R. H. Bennett, *J. Hetero. Chem.* 6, 115 (1969); C. G. Kruse, E. K. Poels, F. L. Jonkers et A. Van Der Gen, *J. Org. Chem.* 43, 3548 (1978).
- G. E. Wilson Jr. et M. G. Huang, *Ibid.* 35, 3002 (1970).
- W. Groebel, *Chem. Ber.* 92, 2887 (1959).
- E. Vilsmaier, J. Schütz et S. Zimmerer, *Ibid.* 112, 2231 (1979).
- W. Groebel, *Ibid.* 93, 284 (1960).
- E. J. Corey, C. U. Kim et M. Takeda, *Tetrahedron Letters* 4339 (1972); E. J. Corey et C. U. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7586 (1972); M. Lischewski et G. Adam, *Tetrahedron Letters* 2569 (1975).
- E. Vilsmaier et W. Sprügel, *Ibid.* 625 (1972).
- P. Claus et W. Rieder, *Ibid.* 3879 (1972); P. G. Gassman et D. R. Amick, *Ibid.* 889 (1974).
- P. K. Claus, W. Rieder, P. Hofbauer et E. Vilsmaier, *Tetrahedron* 31, 505 (1975).
- A. D. Dawson et D. Swern, *J. Org. Chem.* 42, 592 (1977).
- T. L. Gilchrist et C. J. Moody, *Chem. Rev.* 77, 409 (1977).
- E. Vilsmaier, W. Tröger, W. Sprügel et K. Gagel, *Chem. Ber.* 112, 2997 (1979).
- E. Vilsmaier, W. Sprügel et W. Böhm, *Synthesis* 431 (1971).
- A. Seveno, G. Morel, A. Foucaud et E. Marchand, *Tetrahedron Letters* 3349 (1977).
- E. Vilsmaier, K. H. Dittrich et W. Sprügel, *Ibid.* 3601 (1974).
- Ref. [3], p. 13.
- J. G. Tillett, *Chem. Rev.* 76, 747 (1976).
- M. Edwards, T. L. Gilchrist, C. J. Harris et C. W. Rees, *J. Chem. Res. (S)* 114 (1979).
- B. M. Trost et M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5298 (1973).
- R. J. Arhart et J. C. Martin, *Ibid.* 94, 5003 (1972); J. W. Knapczyk, C. C. Lai, W. E. McEwen, J. L. Calderon et J. J. Lubinkowski, *Ibid.* 97, 1188 (1975); T. Ueyehara, T. Ohnuma, T. Saito, T. Kato, T. Yoshida et K. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 127 (1981).³⁵ S. K. Chung et K. Sasamoto, *Ibid.* 346 (1981).
- P. Marino, K. E. Pfitzner et R. A. Olofson, *Tetrahedron* 27, 4181 (1971).
- P. S. Skell et J. C. Day, *Acc. Chem. Res.* 11, 381 (1978).
- D. Swern, I. Ikeda et G. F. Whitfield, *Tetrahedron Letters* 2635 (1972); M. Haake et H. Benack, *Synthesis* 310 (1976).
- H. A. P. De Jongh, C. R. H. I. de Jonge et W. J. Mijs, *J. Org. Chem.* 36, 3160 (1971).
- H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella et Z. Janousek, *Angew. Chem. Int. Ed.* 18, 917 (1979).
- G. A. Russell, M. Jawdosiuik et M. Makosza, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2355 (1979).
- G. A. Russell et W. C. Danen, *Ibid.* 90, 347 (1968).
- Ref. [3], p. 6.
- E. Vilsmaier, J. Schütz et W. Möbel, *Chem. Ber.* 111, 400 (1978).
- D. N. Harpp, B. Friedlander, D. Mullins et S. Martin Vines, *Tetrahedron Letters* 963 (1977).
- B. M. Trost et R. A. Kunz, *J. Org. Chem.* 39, 2648 (1974); M. M. Campbell, V. B. Jigajinni, K. A. Maclean et R. H. Wightman, *Tetrahedron Letters* 21, 3305 (1980).
- Par RMN, on vérifie que l'addition de deux équivalents de pyridine à une solution dans CDCl_3 d'ester **5d** ou **5e** déplace et élargit notablement le signal du proton en α du groupe ester. Ce signal n'est pas modifié dans le cas de **5e**.
- Dans les conditions de préparation des sels **1** et **2**,^{1,2} les sulfures **31d** et **31e** ne sont pas alcoylés par $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$. Il est donc impossible d'accéder selon cette voie aux cations sulfonium **27d** et **27e** puis aux ylures **28d** et **28e** et de vérifier leur réarrangement en composés **20** et **21** correspondants.