

## ALKYLATION DES IONS CARBOXYLATES PAR LES SELS DE SULFONIUM: INFLUENCE DES SELS DE CUIVRE

B. BADET, M. JULIA,\* M. RAMIREZ-MUNOZ et C. A. SARRAZIN

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

(Received in France 25 Novembre 1982)

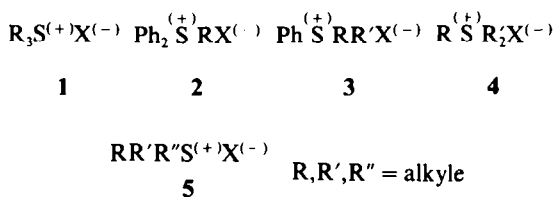
**Résumé**—Les sels de sulfonium sont des agents alkylants très puissants, particulièrement en système biphasique. L'alkylation des ions carboxylates a été étudiée avec divers sels de sulfonium. Il n'y a pas de grande différence de réactivité entre les différents groupes alkyles et on obtient le plus souvent des mélanges d'esters. La présence de cuivre(I) en quantité catalytique accélère fortement la réaction des sels de sulfonium allyliques et la rend très sélective en faveur du groupement insaturé. Les sels de di-alkylprénylsulfonium conduisent alors exclusivement à l'ester tertiaire.

**Abstract**—Sulfonium salts are extremely powerful alkylating agents, particularly in the two-phase technique both solid-liquid and liquid-liquid). Alkylation of carboxylate salts by sulfonium salts does not show very large dependence on ratio of reactivities of various groups attached to the sulfur and mixtures of esters are often obtained. In the presence of copper(I) salts, there is a strong acceleration of the reaction of allylic sulfonium salts and it becomes very selective in favour of the unsaturated residues. Prenyl sulfonium salts, which react very efficiently through the  $\alpha$ -position in the absence of copper salts, give exclusively tertiary esters when a catalytic amount of copper bromide is present.

Il a été montré précédemment<sup>1,2</sup> que les sels de sulfonium, maintenant facilement accessibles,<sup>3</sup> sont des agents d'alkylation très puissants, en particulier dans des conditions de transfert de phase.

Le cation sulfonium peut en effet former une paire d'ions avec l'anion à alkyler, dans la phase organique, diminuant ainsi l'entropie d'activation de l'alkylation. De plus, la paire d'ions est convertie en substances neutres. Des charges électriques disparaissant dans le processus, les solvants organiques apolaires facilitent la réaction.

L'étude précédente a traité des sels de sulfonium du type 1 et 2 qui transfèrent sélectivement le radical R, ainsi que des sels du type 4 avec R = prényle qui conduisent exclusivement au produit de prénylation. Dans le présent travail sont rassemblées quelques données expérimentales sur l'alkylation d'ions carboxylates par les sels de sulfonium portant des chaînes alkyles différentes.



Les réactivités relatives des groupes R des sels du type 2 ont été évaluées en les faisant réagir avec le benzoate de potassium dans l'acétonitrile où les réactions sont moins rapides que dans le dichlorométhane (Tableau 1).

L'ordre de réactivité trouvé ne s'interprète pas facilement par les schémas classiques. Matsuyama<sup>4</sup> semble obtenir des valeurs compatibles avec un mécanisme de type  $S_N2$  dans des conditions toutefois très différentes (alkylation d'ions iodures dans l'acétone).

Une série d'essais a été effectuée avec des sels du type 3. Les résultats, rassemblés dans le Tableau 2, montrent qu'ici, le groupe méthyle est un peu plus

réactif que le groupe dodécyle et beaucoup moins que le groupe allyle.

Le triflate de méthylphénylprénylsulfonium a également été préparé à partir de prényl et de méthylphénylsulfure dans l'éther, en présence d'anhydride trifluorométhanesulfonique selon une modification de la méthode de Vedejs.<sup>5</sup> La réaction avec l'anion benzoate, effectuée à 0° en raison de l'instabilité de ce sel, donne un rendement très bas en esters benzoïques (~ 3%).

Le triflate de diphenylprénylsulfonium (2, R = prényle, X = TfO), également très instable, a été obtenu par la même voie (voir Partie Expérimentale). Ce produit, inconnu jusqu'ici, devrait trouver des applications dans la chimie des ylures.

Une autre série de sels de sulfonium, du type 4, a été traitée par l'acide benzoïque, en présence de carbonate de potassium dans le dichlorométhane (Tableau 3).

Il y a peu de différence de réactivité entre les différents groupes et on obtient le plus souvent des mélanges. Le groupe méthyle est plus réactif que les alkyles primaires supérieurs, ce qui fait penser à un mécanisme de type  $S_N2$ , mais la grande réactivité des groupes t-butyle et prényle s'interprète mieux par un mécanisme de type  $S_N1$ . Ingold<sup>6</sup> a déjà suggéré une évolution du mécanisme de  $S_N2$  à  $S_N1$  selon les nucléophiles et la nature du groupe transféré.

Un cas intéressant est celui des sels de sulfonium où deux des branches sont engagées dans un cycle à cinq chaînons (thiolanium) ou à six chaînons (thianium). Eliel<sup>7</sup> a montré que les anions azoture et méthane-thiolate attaquent plutôt le cycle des sels de S-méthylthiolanium et le méthyle des sels de S-méthylthianium. Nous avons observé un phénomène similaire avec des sels de sulfonium cycliques secondaires (Tableau 4).

La substitution par le perchlorate de S-(octyl-2) thianium (entrée 4) a été effectuée avec un sel optiquement actif de pureté optique connue (92%).<sup>8</sup> Le benzoate d'octyl-2 se forme avec 95% d'inversion.

Tableau 1. Alkylation de  $\text{PhCO}_2\text{K}$  (1 mmol) par  $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{RBF}_4^-$  (1 mmol) dans l'acétonitrile, 7 hr à 20°

R	$\text{PhCH}_2$	Allyle	Et	i-Pr	Me	n-Bu	n-Pr
Rendement en $\text{PhCO}_2\text{R}$ (%)	99	85	77	71	66	46	41

Tableau 2. Réaction des sels de sulfonium **3** (1 mmol) avec l'anion benzoate ( $\text{PhCOOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1 éq) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10  $\text{cm}^3$ ), 23 hr à 60°

entrée	R	R'	X	Rendement (%)	Proportions $\text{PhCO}_2\text{R} : \text{PhCO}_2\text{R}'$
1	$\text{CH}_3$	n- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{ClO}_4$	99,6	70 : 30
2	"	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CF}_3\text{SO}_3$	80,5	6 : 94
3	n- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	"	"	62	8,5 : 91,5

Cette information est importante pour les études mécanistiques à venir.

En raison de l'importance du modèle biologique de la S-adénosylméthionine,<sup>9</sup> les études mécanistiques récentes sur les alkylations par les sels de sulfonium ont surtout porté sur la méthylation.

La réaction naturelle a lieu avec l'inversion de configuration.<sup>10</sup> Un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}2$  est admis pour les sels de méthylsulfonium<sup>11</sup> et les observations de Coward<sup>12</sup> semblent généraliser ce résultat aux sels de trialkylsulfonium.

Les résultats que nous avons obtenus ne peuvent être rationalisés par l'intervention d'un mécanisme unique. Ils soulignent au contraire la dichotomie des voies réactionnelles selon la nature du groupe transféré ainsi que l'avait observé Ingold,<sup>6</sup> mais aussi l'importance du sulfure partant.

#### CAS DES SELS DE SULFONIUM ALLYLIQUES

Les sels de sulfonium possédant un groupe allyle réagissent avec l'anion benzoate pour former le plus souvent des mélanges d'esters (Tableau 2, entrées 2 et 3; Tableau 3, entrée 5). Nous avons constaté, qu'en présence d'une quantité catalytique de bromure cuivreux, la réaction devient sélective en faveur du groupe insaturé. Normant a étudié les substitutions nucléophiles de dérivés allyliques par les réactifs de Grignard en présence d'un sel de cuivre [I].<sup>21</sup> Avec les halogénures de crotylsulfonium, la réaction est aisée et accompagnée de peu de transposition allylique.<sup>13/</sup> Ce travail a été repris avec d'autres sels de sulfonium et fera l'objet d'un prochain mémoire.

Une première étude a été faite avec l'anion benzoate sur les sels du type **4** (Tableau 5). La réaction est suffisamment accélérée pour permettre, en plus d'une sélectivité presque parfaite, le remplacement du benzoate de potassium par le benzoate de sodium, beaucoup moins réactif sans catalyseur (entrées 3 et 4). La sélectivité de la réaction des sels de trialkylsulfonium saturés n'est pas modifiée par la présence de bromure cuivreux (entrées 9 et 10).

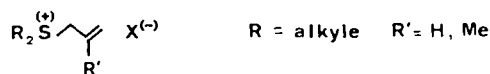
Le même effet a été observé avec les sels des types **3** et **5** ( $\text{R}' = \text{allyle}$ ) (Tableau 6), ainsi qu'avec les sels de sulfonium cycliques (Tableau 7). En présence d'ions cuivreux, l'alkylation de l'anion benzoate par les sels de S-allylthiolanium ne forme presque plus de produit d'ouverture du cycle.

La réaction, effectuée sur un sel de crotyldilaurylsulfonium ( $\text{L} = \text{lauryle} = \text{nC}_{12}\text{H}_{25}$ ) (Tableau 8) a mis en évidence un phénomène supplémentaire. Alors que dans la réaction non catalysée, le radical crotyle est attaqué en  $\alpha$ , on observe en présence de sels de cuivre, un mélange des produits d'attaque  $\alpha$  et  $\gamma$ , avec une forte majorité d'attaque  $\gamma$ .

Le rapport d'attaque  $\alpha/\gamma$  a donc été étudié en ayant recours au marquage isotopique au deutérium<sup>18</sup> pour les groupes allyles symétriques (Tableaux 9 et 10).

Sans cuivre, l'attaque du nucléophile est très majoritairement  $\alpha$  (complètement pour les sels dont le groupement allylique possède deux substituants en  $\gamma$ ). Ces résultats sont compatibles avec une substitution de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

En présence de bromure cuivreux, le rapport d'attaque  $\alpha/\gamma$  devient voisin de 50/50 pour les sels du type:



et la substitution se fait régiosélectivement à l'extrémité la plus encombrée avec les sels de dialkylprénylsulfonium. Le sel de crotylsulfonium donne logiquement un résultat intermédiaire. Avec le tétrafluoroborate de géranyldiméthylsulfonium, la substitution en  $\gamma$  n'est plus complète. Cela est peut-être dû à une gêne stérique plus importante que dans le cas du radical prényle.

L'acétate de prényle et l'acétate de linalyle sont stables dans le milieu réactionnel. Les rapports d'attaque  $\alpha/\gamma$  trouvés sont bien liés au mécanisme de

Tableau 3. Alkylation de PhCOOH/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 éq) par les sels 4 (1 mmol) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 cm<sup>3</sup>)

entrée	R	R'	X	Conditions		Rdt (%)	proportions		proportions	
				T (°C)	durée (h)		PhCO <sub>2</sub> R	PhCO <sub>2</sub> R'	PhCO <sub>2</sub> R	PhCO <sub>2</sub> R'
1	Me	dodécyle	ClO <sub>4</sub>	60	70	41	58	42	73	27
2	dodécyle	Me	"	"	"	77	8	92	15	85
3	n-Pr	dodécyle	"	"	"	55	38	62	55	45
4	dodécyle	n-Pr	"	"	"	63	27	73	43	57
5	allyle	dodécyle	"	"	"	93	31	69	47	53
6	prényle	Me	BF <sub>4</sub>	20	"	88	100	0	100	0
7	prényle	dodécyle	ClO <sub>4</sub>	"	"	85	≈100	traces	100	0
8	i-Pr	n-Pr	"	"	"	6	37	63	54	46
9	octyl-2	Me	BF <sub>4</sub>	"	27	58	10	90	19	81
10	t-Bu	Me	ClO <sub>4</sub>	"	"	23	87	13	93	7

après correction statistique

Tableau 4. Alkylation de l'anion benzoate (1 éq) par les sels de sulfonium cycliques (1 mmol)

entrée	sel de sulfonium	T (°C)	Conditions durée (j)	Solvant (10 cm <sup>3</sup> )	Rdt (%)	proportions des attaques exo / endo	proportions des attaques exo / endo après correction statistique
1	Tétrafluoborate de S-isopropylthianium	20	2,9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	5/95	10/90
2	Tétrafluoborate de S-isopropylthianium	60	2,9	"	45	62/38	77/23
3	Tétrafluoborate de S-(octyl-2) thianium	80	8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	61	5/95	10/90
4	(-) Perchlorate de S-(octyl-2) thianium	60	8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14	66/34	80/20
5	"	80	8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	72	62/38	76/24

Tableau 5. Alkylation de  $\text{PhCO}_2\text{Y}$  (2 équ) par les sels 4 dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10 \text{ cm}^3$  pour 1 mmol de sel de sulfonium)

entrée	R	R'	X	Y	Conditions T (°C)	durée (h)	CuBr ( $\frac{\text{g}}{\text{mol.}/\text{S}^+}$ )	Rdt (%)	proportions $\text{PhCO}_2\text{R} : \text{PhCO}_2\text{R}'$	proportions $\text{PhCO}_2\text{R} : \text{PhCO}_2\text{R}'$ après correction statistique
1	allyle	dodécyle	$\text{BF}_4$	K	60	70	-	93	22 : 78	36 : 64
2	"	"	"	"	"	"	5	87	98 : 2	99 : 1
3	"	"	"	Na	"	"	-	9	23 : 77	37 : 63
4	"	"	"	"	"	"	5	81	$\approx 100$ : traces	100 : 0
5	dodécyle	allyle	$\text{ClO}_4$	K	"	168	-	15	12 : 88	21 : 79
6	"	"	"	"	"	"	5	88	2 : 98	1 : 99
7	méthallyle	dodécyle	"	"	"	70	-	86	72 : 28	84 : 16
8	"	"	"	"	"	"	5	83	$\approx 100$ : traces	100 : 0
9	propyle	"	$\text{BF}_4$	"	"	"	-	51	35 : 65	52 : 48
10	"	"	"	"	"	"	5	39	36 : 64	53 : 47

Tableau 6. Alkylation de PhCOOK (2 éq) par  $\text{RR}'\text{S}^+\text{ allyle X}^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10  $\text{cm}^3$  par mmol de sel de sulfonium)

R	R'	X	Conditions			CuBr (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt (%)	proportions	
			T (°C)	durée (h)				PhCO <sub>2</sub> R :	PhCO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cl=CH <sub>2</sub>
Et	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	BF <sub>4</sub>	60	70	-	93	59	: 24	: 17
"	"	"	"	"	5	92	2,8	: 1,4	: 95,8
Ph	Me	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	20	48	-	44	0	: 4	: 96
"	"	"	"	"	5	50	0	: 3	: 97
Ph	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	"	60	23	-	64	0	: 4	: 96
"	"	"	"	"	5	79	0	: 0	: 100

Tableau 7. Alkylation de PhCOOK (2 éq) par  $(\text{CH}_2)_n \text{S}^+ - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{X}^-$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10  $\text{cm}^3$  pour 5 mmol de sel de sulfonium) 24 hr à 60°

n	X	CuBr (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt (%)	proportions des attaques exo/endo	proportions des attaques exo/endo après correction statistique
4	BF <sub>4</sub>	-	53	47/53	64/36
4	"	5	84	95/5	97/3
5	ClO <sub>4</sub>	-	41	88/12	94/6
5	"	5	84	≈100/traces	100/0

la réaction et ne proviennent pas de réarrangements ultérieurs.

La sélectivité de la réaction a été étudiée avec plusieurs catalyseurs cuivreux et cuivriques (Tableaux 11 et 12). Il est clair que c'est le cuivre(I) qui catalyse la réaction. On observe néanmoins un léger effet du bromure cuivrique. Les ligands du cuivre(I) ont une légère influence. Parmi les catalyseurs essayés, le bromure cuivreux est un des plus performants.

La catalyse par CuBr reste efficace en technique liquide-liquide et n'est pas sensible à l'eau, ni à l'oxygène de l'air (Tableau 13).

Les éléments que nous possédons ne nous permettent pas de proposer un mécanisme pour les réactions catalysées par les ions cuivreux. Néanmoins, ces résultats font penser à la formation d'un complexe du cuivre(III) déjà évoqué par plusieurs auteurs<sup>13</sup> par analogie au cas de l'or.<sup>14</sup> L'étude d'un sel de dialkyl ( $\alpha$ - $\alpha$  diméthylallyl)sulfonium sera intéressante à ce point de vue.

#### INTÉRÊT SYNTHÉTIQUE. COMPARAISON AVEC LES HALOGÉNURES

Les esters carboxyliques sont habituellement obtenus à partir des halogénures et des carboxylates de métaux alcalins en catalyse par transfert de phase liquide-liquide<sup>15</sup> ou solide-liquide.<sup>16</sup> Il a été montré précédemment que, dans les mêmes conditions, les sels d'alkyldiphénylsulfonium saturés donnent de meilleurs rendements que les halogénures correspondants.<sup>1</sup>

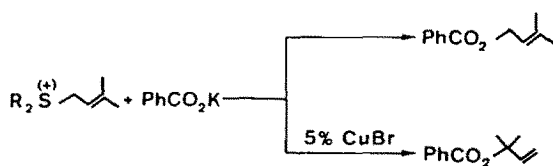
La réaction des carboxylates du cuivre(I) avec les halogénures a été étudiée.<sup>13b,17</sup> Un chauffage (de 60-150°) prolongé est souvent nécessaire à l'obtention de bons rendements. Si l'acétate d'allyle a

été obtenu avec un rendement de 68% à partir du bromure d'allyle et de l'acétate cuivreux,<sup>17b</sup> les dérivés prénylés n'ont pas été étudiés. Nous avons donc examiné le cas du bromure de prényle (Tableau 14). Une quantité catalytique de cuivre(I) suffit à favoriser l'attaque en  $\gamma$ . Il reste toutefois un faible pourcentage de produit de substitution directe et il est, là encore, préférable d'utiliser un sel de dialkylprénylsulfonium qui conduit à un seul isomère.

#### CONCLUSION

Si l'alkylation des ions carboxylates par les sels de sulfonium dissymétriques conduit le plus souvent à des mélanges d'esters, l'utilisation du cuivre I en quantité catalytique permet de transférer sélectivement un groupement allylique.

De plus, en partant d'un sel de dialkylprénylsulfonium, on peut orienter à volonté la réaction vers une substitution directe, ou vers la formation du produit résultant de l'attaque en position  $\gamma$ .



Les esters tertiaires, jusqu'ici d'accès difficiles, s'obtiennent ainsi aisément. La généralisation de la réaction à d'autres nucléophiles est à l'étude.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN 'H sont enregistrés sur un appareil Varian EM 390 (90 MHz) ou Cameca 250 (250 MHz), les

Tableau 8. Alkylation de PhCOOK (4 mmol) par L<sub>2</sub>S<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (2 mmol) + traces L<sub>2</sub>S<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (≈ 2%) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) 24 hr à 60°

CuBr (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt (%)	proportions PhCO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> : PhCO <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> : PhCO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> : PhCO <sub>2</sub> -L						
-	90	90	:	0	:	1	:	9
5	87	16,5	:	0	:	82	:	1,5

Tableau 9. Influence de CuBr sur la régiochimie de l'attaque de PhCOOK (2 éq) sur le groupe insaturé des sels d'allyl et de méthallylsulfonium deutérés en  $\alpha$  de l'atome de soufre

sel de sulfonium (mmol.)	solvant (cm <sup>3</sup> )	T (°C)	conditions durée (h)	CuBr (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt <sup>a)</sup> (%)	Rdt en benzoate allylique (%)	$\alpha/\delta$ <sup>b)</sup>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (10)	60	24	-	41	36	85/15
"	"	"	"	5	84	84	55/45
"	THF (10)	"	"	5	73	70	55/45
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (30)	"	70	-	93	20	80/20
"	" (10)	"	"	5	87	85	55/45
	" (30)	"	"	-	85	38	90/10
"	" (10)	"	"	5	81	81	53/47
	"	"	"	-	86	72	96/4
"	"	"	"	5	83	83	55/45

a) Rendement global de la réaction. Les autres produits sont consignés dans les tableaux 5 et 7.

b) Rapport d'attaque  $\alpha/\delta$  sur le radical allylique, calculé par RMN.



Tableau 10. Régiochimie de l'alkylation de NuK par les sels de dialkylprényl- et géranyl-sulfonium dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10 \text{ cm}^3$  par mmol de sulfonium) à  $20^\circ$ 

sel de sulfonium	(mmol.)	NuK (mmol.)	CuBr ( $\frac{1}{3}$ mol./S <sup>+</sup> )	durée (h)	Rdt a) (%)	$\alpha/\beta$ b)
	$\text{ClO}_4^-$ (1)	PhCOOK (2)	-	72	92	100/0
"	(2)	"	5	"	80	0/100
"	(1)	AcOK (2)	-	24	91	100/0
"	(2)	"	5	"	96	0/100
	$\text{BF}_4^-$ (2)	"	10	"	≈100	0/100
	$\text{ClO}_4^-$ (1)	"	5	"	90	0/100
	$\text{BF}_4^-$ (1)	"	-	"	88	100/0
"	(2)	"	5	"	83	54/46

a) seul le groupe insaturé est transféré

b) calculé par C1V et RMN.

Tableau 11. Alkylation de PhCOOK (éq) par le tétrafluoborate d'allyldidodécylsulfonium dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 cm<sup>3</sup> par mmol de sulfonium) 70 hr à 60°

catalyseur (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt (%)	proportions		proportions PhCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> : PhCOO-	
		PhCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> :	PhCOOL	après correction statistique	
-	93	22	: 78	36	: 64
CuBr (5)	87	98	: 2	99	: 1
CuCl (5)	85	95,5	: 4,5	98	: 2
Cu I (7)	82	90	: 10	95	: 5
CuCN (5)	90	68	: 32	81	: 19
CuBF <sub>4</sub> . 4 CH <sub>3</sub> CN (5)	94	97	: 3	98	: 2
CuBr <sub>2</sub> (5)	82	38	: 62	55	: 45
Cu(acac) <sub>2</sub> (5)	94	22	: 78	36	: 64
CuBr <sub>2</sub> (5) + Cu <sup>o</sup> (5)	85	47	: 53	64	: 36
Cu(acac) <sub>2</sub> (5) + Cu <sup>o</sup> (5)	81	31	: 69	47	: 53

spectres RMN <sup>13</sup>C sur un appareil Bruker WH 90 (22, 63 MHz) dans le solvant indiqué, avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Les spectres infrarouge sont enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 457 ou 599 en pastille de KBr pour les solides et en film (pastille NaCl) pour les liquides (nombre d'ondes en cm<sup>-1</sup>). Les chromatographies en phase vapeur sont réalisées sur un appareil Girdel 3000 sur FFAP 5% ou OV 210 5%. Les points de fusion sont pris dans des tubes capillaires sur un appareil Buchi et ne sont pas corrigés.

#### Préparation des sels de sulfonium

La plupart des sels de sulfonium ont été obtenus par alkylation des sulfures (ou des thiols) par les alcools (ou les éthers) en milieu acide.<sup>1</sup>

*Sels d'alkyldiphénylesulfonium.* La préparation des sels d'alkyl-(saturé) diphénylesulfonium a été décrite récemment.<sup>18</sup>

*Triflate de diphenylprénylsulfonium.* A 3.7 cm<sup>3</sup> (0.2 mol) de Ph<sub>2</sub>S anhydre dans 200 cm<sup>3</sup> de pentane et 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> contenant 10 cm<sup>3</sup> (0.1 mol) de prénoïl refroidis à -40° et sous argon, on ajoute 16.8 cm<sup>3</sup> (0.1 mol) d'anhydride trifluorométhanesulfonique. Après 16 hr à -40°, on stoppe

l'agitation. Le solvant est canulé et le solide lavé au pentane puis redissous dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>O et enfin refroidi à -78° plus plusieurs heures. Le solide qui a précipité est débarrassé du solvant et séché à -40° sous 10<sup>-3</sup> mmHg durant 5 hr. On obtient environ 20 g (50%) de cristaux très instables. RMN (CDCl<sub>3</sub>, -40°) δ = 1.28 (s, 3 H); 1.59 (s, 3 H); 4.78 (t, 2 H, 9 Hz); 5.2 (t, 1 H); 7.5-8.1 (6 H + 4 H). <sup>13</sup>C (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -30°) δ = 17.90 (CH<sub>3</sub>); 25.99 (CH<sub>3</sub>); 45.28 (CH<sub>2</sub>); 107.87 (=CH); 123.28 (C aromatique S<sup>+</sup>); 130.47 (C ortho et C méta); 133.83 (C para); 148.85 (=C).

#### Sels de dialkylphénylsulfonium

*Triflates.* 10.2 Mmol de sulfure dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre contenant 10 mmol d'alcool sont traités à -5° et sous argon par 10 mmol (1.68 cm<sup>3</sup>) de (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O. Après 12 hr à 25°, on sépare l'huile qui a décanté et on la lave à l'éther. Triflate d'allylméthylphénylsulfonium: IR (KBr): 1475 (f); 1445 (m); 1425 (m); 1260 (TF); 1220 (F); 1150 (TF); 1030 (F); 750 (F); 685 (F); 640 (TF); 570 (m-F); 520 (m-F). RMN (250 MHz, acétone) δ = 3.48 (s, 3 H); 4.60 (m complexe, 2 H); 5.50 (d, 1 H cis, 10 Hz); 5.53 (dxm, 1 H trans, 17 et 1 Hz); 5.88 (m complexe, 1 H); 7.8 (m, 3 H); 8.10 (m, 2 H).

Tableau 12. Alkylation de PhCOOK (2 éq) par le tétrafluoborate de S-allylthiolanium dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 cm<sup>3</sup> pour 1 mmol de sel de sulfonium) 24 hr à 60°

catalyseur (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt (%)	proportions des		proportions des attaques	
		attaques	exo /endo	exo/endo	après correction statistique
-	53	47/53		64/36	
CuBr (5)	84	95/5		97/3	
CuBr <sub>2</sub> (5)	54	78/22		88/12	
CuBr <sub>2</sub> (5) + Cu <sup>o</sup> (5)	66	92,5/7,5		96/4	
Cu(acac) <sub>2</sub> (5)	54	54/46		70/30	

Tableau 13. Alkylation de PhCOOK (2 éq) par le tétrafluoroborate d'allyldilaurylsulfonium, 70 hr à 60°

Technique *	Solvant (cm <sup>3</sup> /mmol.S <sup>+</sup> )	CuBr (% mol./S <sup>+</sup> )	Rdt (%)	proportions PhCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> : PhCOOL		
				non corrigées	après correction statistique	
SL	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(10)	-	93	22 : 78	36 : 64
SL	"	"	5	87	98 : 2	99 : 1
SL	CH <sub>3</sub> CN	(10)	-	73	22 : 78	36 : 64
SL	"	"	5	83	45 : 55	62 : 38
SL	DMSO	(10)	-	80	25 : 75	40 : 60
SL	"	"	5	64	81 : 19	90 : 10
LL	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (10) + H <sub>2</sub> O(20)	-	-	30	21 : 79	35 : 65
LL	"	"	5	86	99,5 : 0,5	100 : 0

\* SL = Solide-Liquide, LL = Liquide-Liquide.

#### Triflate de méthylphénylprénylsulfonium

RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.43 (s, 3 H); 1.72 (s, 3 H); 3.32 (s, 3 H); 4.4 (d, 2 H, 8 Hz); 5.13 (t, 1 H, 8 Hz); 7.7 (m, 3 H); 7.9 (m, 2 H).

Perchlorate de dodécylméthylphénylsulfonium. Préparé à partir de phényllaurylsulfure (0.1 mol), d'anisole (0.2 mol) dans l'acide méthanesulfonique (1 mol) 13 j à 80° selon (8).

Après deux cristallisations dans un mélange méthanol-éther et une dans le méthanol, on isole 29.9 g (76%) de cristaux. F = 44 - 5°. Analyse: C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ClO<sub>4</sub>S. IR (KBr): 2920 (F); 2850 (F); 1445 (m-F large); 1100 (TF, large); 990 (m); 750 (F); 685 (F); 620 (F); 485 (m). RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.8-2 (23 h dont s à 1.22); 3.37 (s, 3 H); 3.78 (m, 2 H); 7.75 (m, 3 H); 8.05 (m, 2 H).

#### Sels de trialkylsulfonium

Ils sont préparés dans l'acide méthanesulfonique selon ref. 8, dans l'acide trifluorométhanesulfonique ou avec le complexe HBF<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>O selon ref. 18.

Certains perchlorates peuvent être synthétisés dans l'acide perchlorique à 65% selon le mode opératoire suivant. Le sulfure, l'alcool et l'acide sont chauffés avec précautions 20 hr à 60°. Le mélange refroidi est versé dans l'eau, extrait par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à neutralité. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub>, le solvant est évaporé.

Le Tableau 16 rassemble les données expérimentales de préparation des sels de sulfonium qui n'ont pas été décrits sous les refs. 1, 8 ou 18).

Ils ont tous satisfait à la microanalyse.

Sel no. 2. IR (KBr): 2965 (F); 2940 (F); 2880 (m-F); 1420

(F); 1090 (TF, large); 620 (F). RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.15 (t, 6 H); 1.58 (d, 6 H, 7 Hz); 1.9 (m, 4 H); 3.3 (t dissym., 4 H); 3.93 (hept., 1 H, 7 Hz).

Sel no. 3. IR (KBr): 2920 (F); 2850 (F); 1460 (m); 1065 (TF, large); 730 et 720 (f). RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.87 (t, 6 H); 1-2 (40 H dont s à 1.27); 3.33 (t, 4 H, 7.5 Hz); 4.13 (d, 2 H, 7 Hz); 5.5 - 6 (m, 3 H).

Sel no. 6. IR (film): 2910 (TF); 2850 (TF); 1640 (f); 1460 (F); 1425 (F); 1405 (F, epl); 1250 (m); 1090 (TF, large); 990 (F); 945 (F); 720 (m-F); 620 (F). RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.87 (t, 3 H); 1-2 (20 H dont s à 1.25 et quint. à 1.8); 3.30 (t, 2 H, 7.5 Hz); 4.12 (d, 4 H, 7 Hz); 5.6 - 6.1 (m, 6 H).

Sel no. 7. RMN (CDCl<sub>3</sub> + CD<sub>3</sub>OD) δ = 1.86 (s, 3 H); 1.93 (s, 3 H); 2.85 (s, 6 H); 4.1 (d, 2 H, 8 Hz); 5.3 (t, 1 H, 8 Hz). <sup>13</sup>C(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ = 17.03; 21.85; 24.28; 39.36; 108.01; 145.94.

Sel no. 10. RMN(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ = 1.54 (d, 6 H, 7 Hz); 1.7 - 2.5 (m, 6 H); 3.2 - 3.9 (m, 4 H); 3.96 (hpt., 1 H, 7 Hz).

#### Alkylation des ions carboxylates. Mode opératoire général (Technique solide-liquide)

Le sel de sulfonium, le benzoate ou l'acétate et éventuellement le sel de cuivre sont agités vigoureusement dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, pendant le temps et à la température indiqués dans les tableaux. La phase organique est ensuite diluée et lavée à l'eau, puis avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (on élimine alors les sels de cuivre). Elle est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée. Dans le cas de sels de dilaurylsulfonium, le dilaurylsulfure peut être enlevé en utilisant son insolubilité dans le méthanol. Le ou les pro-



Tableau 14. Réaction du bromure de prényle (5 mmol) sur l'acétate de potassium (10 mmol) en présence de 10% (0.5 mmol) de bromure de tétrapropylammonium dans 5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 hr à 20

CuBr (mmol.)	Rdt (%)	α / δ
-	≈ 100	100/0
0,25	95	8/92

Tableau 15.

Sulfure	alcool	produit	Rdt (%)	F (°C) (solvant)	Analyse
Ph S Me	allylOH	Ph S <sup>+</sup> Me allyl CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	92	46 (MeOH-Et <sub>2</sub> O)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Ph S L	allylOH	Ph S <sup>+</sup> L allyl CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n.d.	huile	C <sub>22</sub> H <sub>35</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Ph S Me	prénoI	Ph S <sup>+</sup> Me prényl CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n.d.	huile	(très labile)

Tableau 16.

Sulfure ou thiol (mol.)	Alcool ou éther (mol.)	Acide (mol.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> )	durée (h)	T (°C)	produit n°	Rdt <sup>a)</sup> (%)	F (°C) (solvant)	Analyse
LSH (0,1)	PhOCH <sub>3</sub> (0,5)	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (1)	-	45	90	1	84	58-9 (MeOH)	C <sub>14</sub> H <sub>51</sub> S Cl O <sub>4</sub>
n-Pr <sub>2</sub> S (0,1)	i-Pr <sub>2</sub> O (0,4)	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (1)	-	96	80	2	91	184-5 (déc.)	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> S ClO <sub>4</sub>
L <sub>2</sub> S (0,01)	allylOH (0,02)	HF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O (0,05)	20	120	20	3	75	62-5 (acétone)	C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> S BF <sub>4</sub>
L <sub>2</sub> S (0,05)	allylOH (0,44)	HClO <sub>4</sub> 65 % (0,15)	-	20	60	4	60	63-6 (Et <sub>2</sub> O)	C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> S ClO <sub>4</sub>
EtSL (0,05)	allylOH (0,1)	HF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O (0,2)	100	120	20	5	n.d.	31-3 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Et <sub>2</sub> O)	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> S BF <sub>4</sub>
allylSL (0,1)	allylOH (0,088)	HClO <sub>4</sub> 65 % (0,31)	-	20	60	6	81	0 (EtOH)	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> S ClO <sub>4</sub>
Me <sub>2</sub> S (0,2)	DMVC (0,105)	CF <sub>3</sub> COOH (0,1)	100	120	20	7	53	73-4 (MeOH-Et <sub>2</sub> O)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> S ClO <sub>4</sub>
L <sub>2</sub> S (0,05)	DMVC (0,105)	CF <sub>3</sub> COOH (0,2)	100	120	20	8	n.d.	55-6 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Et <sub>2</sub> O)	C <sub>29</sub> H <sub>59</sub> S BF <sub>4</sub>
 (0,1)	i-PrOH (0,4)	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (1)	-	12	110	9	20	déliquescent	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> S BF <sub>4</sub>
 (0,05)	i-PrOH (0,2)	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (0,5)	-	40	120	10	64	205-6 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Et <sub>2</sub> O)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> S BF <sub>4</sub>
L <sub>2</sub> S (0,05)	crotylOH (0,1)	HF <sub>4</sub> -Et <sub>2</sub> O (0,2)	100	112	20	11 b)	31	44-7 (acétone-pentane)	C <sub>28</sub> H <sub>57</sub> S BF <sub>4</sub>

a) Rendement calculé par rapport au sulfure sauf dans le cas de Me<sub>2</sub>S où il est calculé par rapport à l'agent alkylant.

b) contient 2 % d'isomère α-méthylallyl.

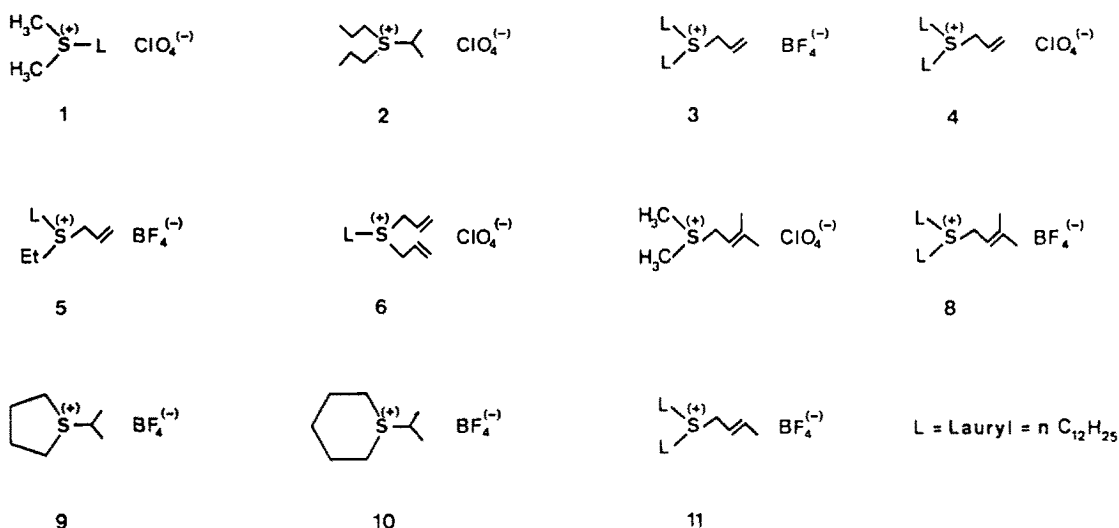


Fig. 1.

duits sont comparés aux authentiques ou identifiés par RMN et couplage CPV-masse. Ils sont dosés par CPV avec un étalon interne. Le mode opératoire est analogue pour les autres techniques.

#### Benzoate d'octyl-2

Authentique (-)R. 2.6 g (-)R octanol-2 (p.o. 94.8%) dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther et 3 cm<sup>3</sup> de HMPT contenant une trace de Ph<sub>3</sub>CH sont traités à 0° par n-BuLi dans l'hexane jusqu'à coloration rouge. On ajoute alors à -30° 2.4 cm<sup>3</sup> de PhCOCl (20.6 mmol) et on extrait après retour à température ambiante. Par distillation (Eb<sub>10-1</sub> = 81°), on récupère 3.4 g (72%) de produit pur en CPV. [α]<sub>D</sub> = -33.9° (c = 5, CHCl<sub>3</sub>).

La littérature (19) donne [α]<sub>D</sub> = 34.74 (c = 5, CHCl<sub>3</sub>) pour l'isomère optique à partir d'un alcool pur à 98%, soit:

$$[\alpha]_{D \max} = 35.34 \quad (c = 5, \text{CHCl}_3).$$

Par action de PhCO<sub>2</sub>K sur le perchlorate de S-octyl-2 thianium. 2.11 g (6.7 mmol) de perchlorate de (-)S-octyl-2 thianium ([α]<sub>D</sub> = -14.4° (c = 5, CHCl<sub>3</sub>), p.o. 92%) préparé d'après ref. 8 dans 20 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont portés à reflux 7 jours avec 1.12 g (7 mmol) de PhCOOK. La séparation en CCE (silice, pentane-AcOEt, 98-2) permet d'isoler 145 mg (9.2%) de benzoate d'octyl-2 pur en CPV (à côté d'environ 5% de produit ouvert). [α]<sub>D</sub> = -31° (c = 5, CHCl<sub>3</sub>), soit [α]<sub>D</sub> = -33.60° (C = 5, CHCl<sub>3</sub>) en partant d'un sel optiquement pur. Le pourcentage d'inversion est de 95%.

#### Benzoates d'alkyles

Les benzoates authentiques et étalons ont été préparés à partir de l'alcool et du chlorure de benzoyle dans le benzène en présence de pyridine selon ref. 20. Leur pureté est contrôlée par les méthodes physiques classiques (CPV, RMN, masse).

Remerciements—Nous remercions le Consejo Superior de Investigaciones Científicas d'Espagne (M.R.N.), la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique et la Société Française Hoechst (C-A.S.) pour le support financier.

#### REFERENCES

- B. Badet, M. Julia et M. Ramirez-Muñoz, *Synthesis* 926 (1980).
- M. Julia et H. Mestdagh, *Tetrahedron* **39**, 433 (1983).
- B. Badet et M. Julia, *Tetrahedron Letters* 1101 (1979).
- H. Matsuyama, H. Minato et M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 3287 (1975).
- E. Vedejs, D. A. Engler et M. J. Mullins, *J. Org. Chem.* **42**, 3109 (1977).
- J. L. Gleave, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 236 (1935).
- L. Eliel, R. O. Hutchins, R. Mebane et R. L. Willer, *J. Org. Chem.* **41**, 1052 (1976).
- B. Badet, L. Jacob et M. Julia, *Tetrahedron* 887 (1981).
- C. J. M. Stirling, *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Chap. 12: A. C. Knipe, *Reactivity of Sulphonium Salts*, S. Patai, Wiley, Chichester, 1981.
- D. Arigoni, *C.I.B.A. Foundation, Symp. Molecular Interactions and Activity in Proteins*, 1978.
- Y. Pocker et A. J. Parker, *J. Org. Chem.* **31**, 1526 (1966);  
- R. T. Margreaves, A. M. Katz et W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2614 (1976);  
- M. P. Fiedberger et E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2861 (1976).
- J. O. Knipe et J. K. Coward, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4339 (1979);  
- I. Mihel, J. O. Knipe, J. K. Coward et R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4349 (1979);  
- C. H. Gray, J. K. Coward, K. B. Schowen et R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4351 (1979).
- G. M. Whitesides, W. F. Fisher, J. San Filippo, R. W. Bashe et H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4871 (1969);  
- A. H. Lewin et N. L. Goldberg, *Tetrahedron Letters* 491 (1972);  
- J. Levidalles, M. Rudler-Chauvin et H. Rudler, *J. Organometal. Chem.* **136**, 103 (1977);  
- Y. Gendreau, J. F. Normant et J. Villieras, *J. Organometal Chem.* **142**, 1 (1977);  
- B. Chapleo, M. A. W. Finch, T. V. Lee et S. M. Roberts, *JCS Chem. Comm.* 676 (1979);  
- Y. Gendreau et J. F. Normant, *Tetrahedron* **35**, 1517 (1979);  
- R. M. Magid, *Tetrahedron* **36**, 1901 (1980).
- A. Tamaki et J. K. Kochi, *J. Organometal Chem.* **51**, C 39 (1973).
- T. Toru, S. Kurozumi, T. Tanaka, S. Miura, M. Kobayashi et S. Ishimoto, *Synthesis* 867 (1974);  
- A. Jonczyk, M. Ludmirkow et M. Makosza, *Ang. Chem.* **IE** 17, 62 (1978).
- C. A. Liotta, H. P. Harris, M. McDermott, T. Gonzalez et K. Smith, *Tetrahedron Letters* 2417 (1974);  
- H. Normant, T. Cuvigny et P. Savignac, *Synthesis* 805 (1975);  
- S. Akabori et M. Ohtami, *Bull. Chem. Soc., Japan* **48**, 2991 (1975);  
- M. C. Van der Zwan et F. W. Hartner, *J. Org. Chem.* **43**, 2655 (1978);  
- S. Farhat, R. Callo et J. Metzger, *C. R. Acad. Sci. Paris* **287c**, 581 (1978).
- T. Cohen and A. H. Lewin, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4522

- (1966); <sup>b</sup>T. Kawaki et H. Mashimoto, *Bull. Chem. Soc., Japan* **45**, 3130 (1972); <sup>c</sup>C. W. Klumpp, H. Bos, M. Schakel, R. F. Schmitz et J. J. Vrieling, *Tetrahedron Letters* 3429 (1975).
- <sup>18</sup>B. Badet, M. Julia et C-A Sarrazin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II-33 (1982).
- <sup>19</sup>J. Kenyon et R. H. Pikard, *J. Chem. Soc.* 115 (1915).
- <sup>20</sup>F. F. Blicke et O. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 330 (1932).
- <sup>21a</sup>A. Commercon, M. Bourgain, M. Delaumeny, J-F. Normant et J. Villieras, *Tetrahedron Letters* 3837 (1975); <sup>b</sup>J.-F. Normant, A. Commercon, M. Bourgain et J. Villieras, *Tetrahedron Letters* 3833 (1975); <sup>c</sup>M. Commercon-Bourgain, J-F. Normant et J. Villieras, *C.R. Acad. Sci. Paris* **285** (C), 211 (1977); <sup>d</sup>M. Bourgain-Commercon, J-F. Normant et J. Villieras, *J. Chem. Res. (S)* 183 (1977); <sup>e</sup>J-F. Normant, A. Commercon, Y. Gendreau, M. Bourgain et J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II, 309 (1979); <sup>f</sup>Y. Gendreau et J-F. Normant, *Bull. Soc. Chim., Fr.* II, 305 (1979).