

DIMERISATION OXYDANTE D'ANIONS DE SULFONES (XXI)

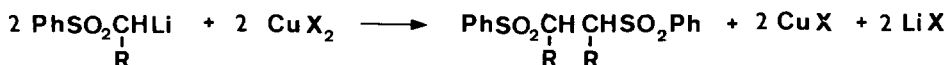
M. Julia *, G. Le Thuillier, Ch. Rolando, L. Saussine.

E.N.S., Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05. FRANCE.

Abstract : Cupric salts, particularly triflates, convert α -sulphonyl carbanions into α -disulphones. Allylphenylsulphones couple preferentially in the 3-3' mode.

La dimérisation des carbanions par des sels de cuivre est une réaction bien connue en chimie organique (1,2). Cependant pour les sulfones, seul le doublement de l'anion magnésié de la méthylphénylsulfone a été décrit (3,4) et de plus les rendements obtenus sont modestes. Toutefois l'oxydation de dianions α , α' de sulfones soit par CCl_4 (5), soit par I_2 (6), soit par CuCl_2 (7) conduit aux oléfines par une sorte de réaction de Ramberg-Bäcklund.

Malgré la mauvaise stabilisation d'un radical en α par le groupement sulfonyle (8,9) il a été possible d'obtenir des rendements satisfaisants en produits de couplage en utilisant des techniques dérivées de celles décrites pour le doublement des énoles lithiés de cétones (10,11) ou d'esters (12), suivant le schéma suivant :



Le meilleur rendement obtenu dans le cas de la méthylphénylsulfone (table 1), et l'absence de sous produits chlorés nous ont conduits à effectuer les couplages avec le trifluorométhanesulfonate cuivrique en présence d'isobutyronitrile (11)(table 2). Pour les alkylphénylsulfones la réaction de couplage conduit à un mélange 50/50 des composés méso et d-l. L'identification des deux isomères a pu être effectuée pour l'heptylsulfone soit par résolution cinétique (13), soit par utilisation de lanthanide shift optiquement actif (tris- 3-(trifluorométhylhydroxyméthylène)-d camphorato europium (III)) en RMN ^1H (250 MHz).

Table 1 : Comparaison de diverses conditions de couplage de l'anion de la méthylphénylsulfone.

base	catalyseur, cosolvant	solvant	max	durée,h	sulfone inchangée,%	dimère,%
(a) EtMgBr/éther	CuCl ₂	éther benzène	reflux	2,5	--	5
(b) PhMgBr/éther	CuCl/O ₂	THF benzène éther	20°C	--	--	21
(c) BuLi/hexane	CuCl ₂ ,DMF	THF	20°C	1	62	13 (e)
BuLi/hexane	Cu(acac) ₂ , DMF	THF	20°C	1	68	28 (e)
(d) BuLi/hexane	Cu(OTf) ₂ , isobutyro- nitrile	THF	20°C	17	20	56 (e)

(a) référence 3 ; (b) référence 4 ; (c) selon la technique de Saegusa, référence 10 ;
 (d) selon la technique de Kobayashi, référence 11 ; (e) rendement en produit isolé.

Table 2 : Couplage d'alkylphénylsulfone (RSO₂Ph) par Cu(OTf)₂/isobutyronitrile.

R	échelle	PhSO ₂ R sulfone inchangée,% (a)	dimère,% (a)
éthyl	1,8 mmoles	40	36
propyl	1,8 mmoles	38	28
heptyl	1,8 mmoles	40	40

(50/50 meso, d-1)

(a) rendement en produits isolés.

Mode opératoire type:

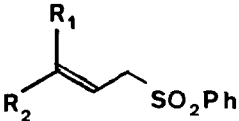
alkylphénylsulfone : bis(phénylsulfonyl)-7,8 tétradécane.

A 1,8 mmoles (430mg) de phénylheptylsulfone en solution dans 2ml de THF refroidi à -78°C sont ajoutées 2 mmoles de BuLi dans l'hexane (Aldrich, 1,56M). On laisse remonter à température ambiante, puis on refroidit de nouveau à -78°C et on ajoute 2,2 mmoles (790mg) de trifluorométhanesulfonate cuivrique anhydre, dissous dans 2,2ml d'isobutyronitrile. On laisse 2h à -78°C puis 17h à l'ambiante. Après hydrolyse et extraction au chlorure de méthylène les produits sont séparés par chromatographie sur couche mince préparative.

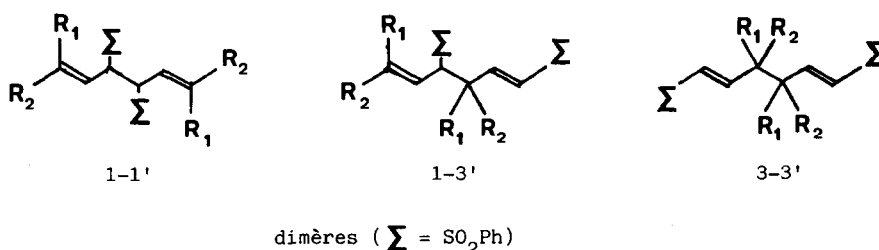
allylphénylsulfone : bis (phénylsulfonyl)-1,6 hexadiène 1,5.

A partir de l'allylphénylsulfone même mode opératoire que ci-dessus, sauf pour le temps de réaction (1h à température ambiante au lieu de 17h).

Table 3 : Couplage d'anions lithié de phénylallylsulfones par $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{isobutyronitrile}$.

	dimères			rendement total en dimères isolés %
	1-1'	1-3'	3-3'	
$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$	> 5(a)	34	66	60
$\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{Me(c)}$	> 5(a)	> 5(a)	100	64 (d)
$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$	> 5(a),(b)	> 5(a),(b)	100	63

(a) non détectable en RMN ^1H 250 MHz ; (b) Les composés authentiques ont été synthétisés par couplage radicalaire du méthyl-3 butène-1 yl phényl sulfure par le peroxyde de tert-butyle et oxydation des dimères obtenus en sulfone (15) ; (c) couplage effectué sur la trans crotylparatolylsulfone ; (d) 50/50 meso, d-l.



Les résultats obtenus avec les sulfones allyliques (table 3) montrent que le couplage se fait majoritairement en 3-3', minoritairement en 1-3' et pas en 1-1'. Ces résultats ressemblent à ceux obtenus dans l'oxydation d'énolates lithiés de cétones conjuguées par CuCl_2/DMF (10).

Le traitement de l'anion lithié de l'heptylsulfone avec 2% de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans les mêmes conditions que celles utilisées avec $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (14) conduit à isoler 10% de tétradécène-7 (80% E, 20% Z). Ainsi les sels de cuivre (II) sont capables de catalyser la formation d'oléfines symétriques à partir de sulfones métallées.

Nous remercions le CNRS pour son aide généreuse (LA 32).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 86, 321 (1974) ; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 13, 291 (1974).
- 2 W.G. Nigh in W.S. Trahanovsky (ed.), *Oxidation in Organic Chemistry, Part B* (Academic Press, New York, 1973), pp 85-91.
- 3 L. Field, J.R. Holsten, R.D. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 2752 (1959).
- 4 Th. Kauffmann, G. Beissner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler and M. Schönfelder, *Ang. Chem.* 80, 565 (1968) ; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 7, 540 (1968).
- 5 C.Y. Meyers, A.M. Malte, W.S. Matthews, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7510 (1969).
- 6 G. Büchi, R.M. Freidinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3332 (1974).
- 7 J.S. Grossert, J. Buter, E.W.H. Asveld, R.M. Kellog, *Tetrahedron Letters*, 1974, 2805.
- 8 G.A. Russell in J.K. Kochi (ed.), *Free Radicals*, vol. I (Wiley, New-York, 1973), p 299.
- 9 Le traitement de la méthylphénylsulfone par le peroxyde de tert-butyle ne donne pas de bis(phénylsulfonyl)-1,2-éthane ; M. Julia, G. Le Thuillier, Ch. Rolando, résultats non publiés.
- 10 Y. Ito, T. Konoike, T. Hatada and T. Saegusa, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 1487 (1977), et références citées.
- 11 Y. Kobayashi, T. Taguchi, E. Tokuno, *Tetrahedron Letters*, 1977, 3741 ; Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Morikawa, E. Tokuno, S. Sekiguchi, *Chem. Pharm. Bull.* 28, 262 (1980).
- 12 M.W. Rathke, A. Lindert, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 4604 (1971).
- 13 J.L. Greene, J. and P.B. Shevlin, *J.C.S. Chem. Comm.* 1972, 874, 1200.
- 14 M. Julia, J-N. Verpeaux, mémoire suivant.
- 15 M. Julia, G. Le Thuillier, Ch. Rolando, résultats non publiés.

(Received in France 22 March 1982)