

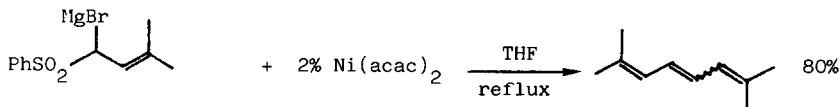
## Synthèse d'oléfines et de polyènes par doublement d'anions $\alpha$ -sulfonylés en présence de sels de nickel (XXII).

Marc Julia \* et Jean-Noël Verpeaux

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

**Abstract :** The lithium or magnesium derivatives of allyl, benzyl and alkyl sulphones are converted efficiently by a catalytic amount of nickel(II) acetylacetone into symmetrical olefins in THF at 60°C. Thus, phytoene was obtained in a 74% yield from geranylgeranylsulphone.

L'action des réactifs de Grignard sur les sulfones allyliques en présence de sels de cuivre conduit au couplage mixte (1). En essayant l'action de sels de nickel sur un mélange de bromure de phénylmagnésium et de phénylprénylsulfone on a observé une faible proportion de couplage mixte et une quantité notable du triène diméthyl-2,7 octatriène-2,4,6 (2). Un rendement élevé en ce triène a été obtenu par addition à la sulfone d'un équivalent de grignard puis de 2% d'acétylacétonate de nickel et chauffage à 60°C pendant 6 heures.



Le traitement de diverses sulfones terpéniques dans ces conditions a montré que la réaction est générale : on obtient les polyènes de doublement. Les doubles liaisons figurant dans les sulfones de départ conservent leur stéréochimie. La nouvelle double liaison, centrale, apparaît en proportions sensiblement égales dans les deux configurations E et Z (tableau I).

La géranylgeranyl phénylsulfone entièrement trans, aisément obtenue à partir du géranylgeraniol (3) conduit à un mélange des phytoènes 16E et 16Z avec un rendement de 74%. Sur le plan synthétique (rendement et stéréochimie) la réaction décrite ici est analogue à la réaction de Wittig utilisée par les équipes de Weedon (4) et Pattenden (5) pour préparer le phytoène et les polyènes modèles en C<sub>20</sub> et C<sub>30</sub>.

Tableau I : Réaction des anions magnésiés de sulfones isopréniques avec  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (2% mole).

Ar	Sulfone		Rdt a)	Polyène		Stéréochimie
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>				
Ph	H	H	80% (2)b)			E + Z
E	p-Tol	H	78% (4) (65%)			EEE + EZE (50/50)
Z	p-Tol	prényl	H	(55%)		ZEZ + ZZZ (50/50)
	Ph	H	farnésyl	80% (4) (74%)	EEEEEE + EEEZEE	(50/50)

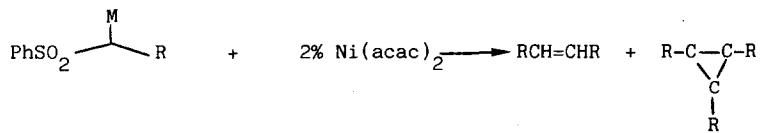
a) dosé par spectroscopie U.V. Entre parenthèses, rendement en produit isolé.

b) l'anion lithié de la prényl sulfone conduit, dans les mêmes conditions, au triène avec un rendement de 58%.

Une réaction analogue est observée avec la phényl benzyl sulfone. Toutefois, sa réactivité est inférieure à celle des sulfones allyliques. Dans le cas de l'anion lithié de la benzyl sulfone, le produit majoritaire est le triphényl-1,2,3 cyclopropane (6) (Tableau II). Il est également possible d'obtenir l'oléfine de doublement à partir de phényl n-alkyl sulfones. Cette fois, la réaction est accompagnée de la formation de nombreuses autres sulfones comme sous-produits.

Un mécanisme envisageable pour la formation des oléfines de doublement serait l'oxydation de l'anion  $\alpha$ -sulfonylé par le nickel(II) conduisant à la disulfone  $\alpha$  et au nickel (0). Celui-ci effectuerait alors la désulfonylation réductrice en oléfine (analogie à la réduction des dihalogénures 1,2 par le zinc) avec régénération du nickel(II) catalyseur. Un tel schéma impliquerait la dimérisation 1,1' des sulfones terpéniques contrastant avec la dimérisation 3,3' observée avec le cuivre(II) et décrite dans la communication jointe (7).

Tableau II : Réaction des anions magnésiens et lithiés de benzyl et n-alkyl sulfones avec Ni(acac)<sub>2</sub> (2% mole) dans le THF. 6h reflux.



R	M	RCH=CHR (E/Z)	$\begin{array}{c} \text{RCH} \diagdown \text{---} \text{CHR} \\ \diagup \\ \text{CHR} \end{array}$	Sulfone récupérée
Ph	MgBr	50%(70%) <sup>a)</sup> (80/20)	--	45%
Ph	Li	12% <sup>b)</sup> (65/35)	64% <sup>b)</sup>	10%
n-Hex	MgBr	35% (66/34)	--	20%
n-Hex	Li	60% (30/70)	5%	10%
n-Bu	Li	63% <sup>c)</sup> (28/72)	5%	10%

a) après addition d'une nouvelle quantité de catalyseur et prolongation du chauffage.

b) la même réaction en présence d'un gros excès de cyclohexène conduit au stilbène 31% (E/Z=66/34) au triphényl-1,2,3 cyclopropane 11% et au phényl-7 norcarane 19%.

c) la présence de cyclohexène en gros excès ne modifie pas sensiblement la réaction.

Les études visant à confirmer ou infirmer ce mécanisme sont actuellement en cours.

Nous avons pu, d'ores et déjà, réaliser la duplication de l'anion lithié de la phénylméthyl-sulfone par le nickel (II) - 0,5 équivalent - en présence d'un oxydant (oxygène) avec un rendement de 40 à 50%.

#### Mode opératoire général.

Les anions lithiés de sulfone sont obtenus par traitement sous azote d'une solution 0,5 M de sulfone dans le THF par un équivalent de n-butyllithium (solution 1,5 M dans l'hexane) à -78°C et retour à température ambiante.

Les anions magnésiens de sulfone sont obtenus par traitement sous azote d'une solution 0,5 M

de sulfone dans le THF par un équivalent de bromure d'isopropylmagnésium (solution 1 M dans le THF) à -78°C puis agitation pendant une demi-heure à 20°C (sulfones allyliques) ou 60°C (benzyl ou n-alkyl sulfones).

A la solution ainsi obtenue on ajoute l'acétylacétonate de nickel(II)(2% mole) et on porte à reflux pendant 6 heures.

Le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution saturée en chlorure d'ammonium, extrait à l'éther. L'hydrocarbure est obtenu par filtration du brut sur colonne de silice éluée au pentane.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Julia, A. Righini et J-N. Verpeaux, Tetrahedron Letters, 2393 (1979).
- (2) A.D. Josey, J. Org. Chem., 39, 139 (1974).
- (3) Aimablement fourni par le Dr Kikuchi (Etablissements Kuraray) que nous remercions bien vivement.
- (4) J.B. Davis, L.M. Jackman, P.T. Siddons et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc. (c), 2154 (1966)  
N. Khan, D.E. Lober, T.P. Toube et B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1457  
(1975).
- (5) L. Barlow et G. Pattenden, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1029 (1976).
- (6) J.E. Mulvaney et D. Savage, J. Org. Chem., 36, 2592 (1971).
- (7) M. Julia, G. Le Thuillier, C. Rolando et L. Saussine, communication précédente.

(Received in France 22 March 1982)