

Synthèses à l'aide de sulfones (XXIV)

Synthèse stéréosélective d'oléfines par hydrogénolyse des vinylsulfones.

John Bremner, Marc Julia*, Michèle Launay et Jean-Pierre Stacino.

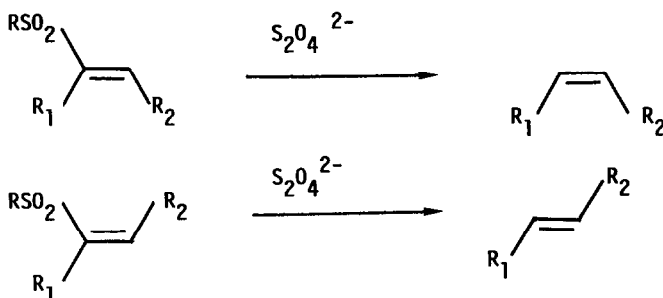
ENS, Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05. France.

Abstract : The now readily available E or Z vinylsulphones can be reduced stereospecifically to the corresponding olefins with sodium dithionite.

Les sulfones vinyliques E et Z sont maintenant aisément accessibles avec une grande pureté stéréochimique ⁽¹⁾ à partir de sulfones métallées et d'aldéhydes.

Pour compléter une synthèse générale régio et stéréosélective des oléfines il fallait réaliser l'hydrogénolyse du reste sulfonyle. Nous savions déjà ⁽²⁾ que l'amalgame de sodium dans le méthanol peut hydrogénolyser le reste sulfonyle de la phényl β-styrylsulfone sans hydrogéner la double liaison. Dans le cas de sulfones ($R_1=nBu$, $R_2=Me, E$) ou ($R_1=Me$, $R_2=nBu, Z$) cependant on a constaté que la réaction n'était pas stéréosélective : on observe seulement 75-85% de rétention et 25-15% d'inversion de la configuration. Avec le sodium ou le lithium dans l'ammoniac liquide, comme avec le lithium dans l'éthylamine, on n'a pas de stéréospécificité.

De bien meilleurs résultats ont été obtenus grâce à un agent réducteur récemment proposé pour la réduction de cétones ⁽³⁾ : le dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$, avec lequel l'hydrogénolyse est efficace et stéréospécifique. Les oléfines disubstituées Z ou E sont ainsi accessibles avec une grande pureté stérique. Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau.



* mémoire XXIII, M. Julia et M. Nel, accepté à J. Organometallic Chemistry.

Trois techniques ont été utilisées : DMF aqueux (technique A) : où la dissolution est incomplète ; éthanol aqueux ⁽⁴⁾ (technique B) : la solution très diluée est homogène ; transfert de phase (technique C) : benzène ⁽⁵⁾ ou cyclohexane, en présence d'Adogen (méthyl trialkyl (C_8-C_{10}) ammonium chlorures). Dans tous les cas, nous avons utilisé le dithionite en présence de $NaHCO_3$ qui, empêchant le milieu de devenir acide, ralentit sa décomposition.

VINYL SULFONE					CONDITIONS			ALCENE		
N°	R	R ₁	R ₂	E/Z	Na ₂ S ₂ O ₄ eq	durée h	technique	N°	rdt	Z/E (b)
1	Ph	nBu	Me	100/0	3	2	A	1	80	100/0
2	Ph	nBu	Me	7/93	12	2	A	2	60	10/90
3	Ph	nPent	Me	100/0	6	3	C	3	88(c)	99,5/0,5
4	Ph	Me	nPent	100/0	3	1½	A	3	52(c)	99,5/0,5
5	Ph	nHex	Me	100/0	3	1½	A	5	82	100/0
6	Ph	nHex	Et	100/0	3	1½	A	6	65	100/0
7	Ph	nHex	Et	100/0	4	3	C	6	55(d)	100/0
8	Ph	nHept	Me	100/0	3	1½	A	7	62	100/0
9	Ph	nOct	Me	100/0	3	1½	A	8	74	100/0

(a) A : DMF/H₂O 1/1 120°, 6eq NaHCO₃, homogène. B : EtOH/H₂O 1/1 105°, 12eq Na₂CO₃, homogène. C : C₆H₁₂/H₂O 1/1 80°, 2eq Adogen, 5eq NaHCO₃. Addition de dithionite en 2 fois. (b) cpv sur colonne de 0,6 cm : 3m 10% FFAP 80° (C7) ; 3m 10% DC 11 (C8 à C11) ; 10m 10% TCEP (C15). La précision est de ± 0,5%. (c) cpv. (d) isolé par distillation.

Diverses applications ainsi que les expériences indiquant un mécanisme par addition/élimination seront décrites dans de prochains mémoires.

- (1) M. Julia, M. Launay, J.P. Stacino, J.N. Verpeaux (acceptée à Tetrahedron Letters).
- (2) J.M. Paris, Thèse Docteur-ingénieur, Paris VI (1974).
- (3) J.G. De Vries, T.J. Van Bergen, R.M. Kellogg. Synthesis 246 (1977) ; J.G. De Vries, R.M. Kellogg, J. Org. Chem., 45, 4126 (1980).
- (4) H. Minato, S. Fujie, K. Okuma, Chem. Lett., 1091 (1977). Voir aussi C.K. Dien, R.E. Hitz, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1987 (1956) pour d'autres réductions au dithionite, dans EtOH/H₂O.
- (5) F. Camps, J. Coll, M. Riba, JCS Chem. Comm., 1080 (1979).

(Received in France 27 March 1982)