

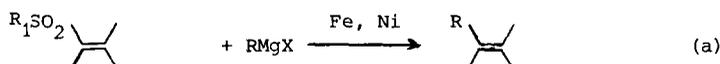
COUPLAGE DES SULFONES ALLYLIQUES AVEC DES REACTIFS DE GRIGNARD EN PRESENCE DE CUIVRE
SYNTHESE D'OLEFINES

Marc Julia, Anne Righini et Jean-Noël Verpeaux

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

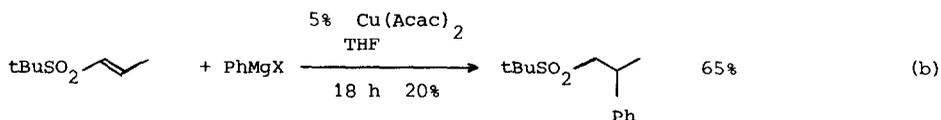
Abstract : A convenient synthesis of di- and trisubstituted olefins using the coupling of Grignard reagents with allylic sulphones in the presence of copper II acetylacetonate is reported. The influence of sulphone, Grignard reagent and solvent on the regio- and stereoselectivity is discussed.

Il a été montré récemment que l'on pouvait préparer des alcènes de façon régio- et stéréospécifique par réaction de couplage des sulfones vinyliques avec des réactifs de Grignard en présence de métaux de transition : Ni, Fe¹ (équation a).



Comme les sulfones vinyliques stériquement définies $\text{R}_1\text{SO}_2\text{-CH(R}_a\text{)-CH(R}_b\text{)=CH(R}_c\text{)}$ (R_b ou $\text{R}_c = \text{H}$) sont maintenant accessibles^{1,2}, ceci constitue une synthèse stéréosélective d'oléfines trisubstituées.

Posner avait montré que les cuprates lithiés s'additionnaient sur les sulfones vinyliques³. Nous avons pu constater qu'il en était de même des réactifs de Grignard en présence de sels de cuivre (équation b).

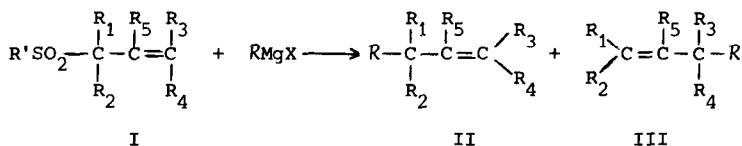


Nous avons ensuite étudié les sulfones allyliques afin de savoir si la substitution du groupe sulfonyle par une réaction analogue était possible ; on sait que divers dérivés allyliques oxygénés ou soufrés donnent une réaction de couplage avec les grignards en

présence de sels de cuivre^{4,5}. Cette réaction se fait parfois avec transposition allylique.

Il est vite apparu que les sulfones allyliques réagissent avec les grignards en présence de sels de cuivre pour donner les oléfines de couplage par une réaction formellement très analogue. Le tableau rassemble quelques résultats.

Couplage des sulfones allyliques avec les grignards



Essai	I	RMgX	Rdt global II + III	% II (E/Z) couplage	% III (E/Z) couplage
1		nHexMgBr	85		
2		nHexMgBr	92		
3		nHexMgBr	69	98 (100/0)	2
4		nHexMgCl	91	100 (100/0)	0
5		** nHexMgBr	40	74 (11/80)	26
6		** nHexMgCl	42	75 (13/87)	25
7		nHexMgBr	65	16	84 (40/60)
8		EtMgBr	60	20	80 (50/50)
9		EtMgBr (éther)	40	4	96 (70/30)
10		nHexMgBr	2	100	0
11		nHexMgCl	20 (65*)	100	0
12		nBuMgCl	30*	100 (100/0)	

Les conditions sont : 1% Cu(Acac)₂, 18 heures à 20°C dans le THF, sauf indication contraire.

Le rapport réactif de Grignard à sulfone allylique est voisin de 1,8.

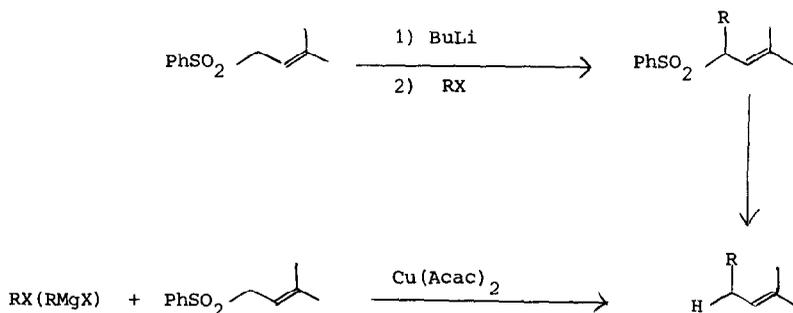
* 10% de catalyseur, et durée 3 jours

** Stéréochimie Z/E = 97/3

La réaction de couplage des sulfones allyliques avec les réactifs de Grignard est donc très efficace en présence d'une quantité catalytique de cuivre. Nous avons obtenu des résultats très comparables en utilisant CuI ou CuBr comme catalyseur. Les dérivés du nickel ou du fer donnent des résultats parfois très différents qui seront présentés plus tard.

Dans le THF, les grignards chlorés sont beaucoup plus réactifs que leurs analogues bromés comme l'avait déjà remarqué J. Normant. Si la paratolyl crotyl sulfone E se condense exclusivement en α et de façon stéréospécifique (lignes 3 et 4), il n'en est pas de même de son isomère Z, pour lequel on observe une moins bonne régio- et stéréosélectivité. Ce résultat rappelle celui signalé par J. Normant à propos des éthers allyliques⁴. Les sulfones allyliques primaires $\gamma\gamma$ disubstitués étudiés se condensent exclusivement en α , la double liaison conservant sa stéréochimie (lignes 10, 11 et 12). Le degré de substitution de la double liaison en position γ a une influence très nette sur la réactivité des sulfones primaires (lignes 1, 3, 5 et 10). Les sulfones allyliques secondaires conduisent à un mélange d'attaque en α et en γ dans le THF. Dans l'éther, nous obtenons pratiquement le seul produit γ , mais le rendement est moindre (lignes 8 et 9).

Cette nouvelle réaction permet donc la synthèse d'oléfines à partir d'halogénures et de sulfones allyliques très aisément accessibles, en une étape. Ceci représente une simplification par rapport à la technique précédente en deux étapes : alkylation puis hydrogénolyse^{6,7}.



REFERENCES

- (1) M. Julia, dans "Topics in Organic Sulphur Chemistry", M. Tisler Ed., Ljubljana, 1978 (8th International Symposium on Organic Sulphur Chemistry), p. 121.
- (2) M. Launay, Thèse de Docteur Ingénieur, Paris VI (1977).
- (3) G.H. Posner et D.J. Brunelle, *J. Org. Chem.*, 38, 2747 (1973).
- (4) J. Normant, *Pure Appl. Chem.*, 50, 709 (1978) , et références citées.
- (5) a) Y. Tanigawa, H. Kanamaru , A. Sanoda et S.I. Murahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 2361 (1977) ;
b) P. Barsanti, V. Calò, L. Lopez , G. Marchese, F. Naso et G. Pesce, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1085 (1978) ;
c) Y. Tanigawa, H. Ohta, A. Sonoda et S.I. Murarashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 4610 (1978).
- (6) a) M. Julia et D. Arnould, *Bull. Soc. Chim. France*, 743 (1973) ;
b) M. Julia et D. Uguen, *Bull. Soc. Chim. France*, 513 (1976).
- (7) P.A. Grieco et Y. Masaki, *J. Org. Chem.*, 39, 2135 (1974).

(Received in France 13 April 1979)