

Couplage mixte entre sulfones vinyliques et réactifs de Grignard en présence de sels de métal de transition : synthèse stéréosélective d'oléfines trisubstituées.

Jean-Luc Fabre, Marc Julia* et Jean-Noël Verpeaux.

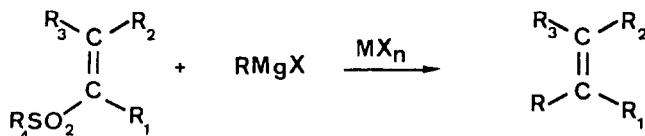
E.N.S., Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05. FRANCE.

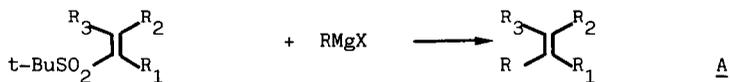
Summary : A new cross coupling reaction of vinylic sulphones with Grignard reagents catalyzed by nickel and iron complexes is described. This reaction is stereospecific : tri-substituted olefins of defined stereochemistry are obtained in good yield.

Le couplage entre un Grignard et un halogénure vinylique en présence de sels de divers métaux de transition est devenu une des principales voies d'accès aux oléfines, dans certaines conditions elle est stéréospécifique¹. Le problème est alors de préparer de façon stéréosélective l'halogénure vinylique ce qui n'est pas toujours aisé. La même condition joue pour la substitution d'éthers, de sulfures, de tellurures et de sélénures vinyliques².

On sait préparer aisément les sulfones vinyliques α,β -disubstitués de stéréochimie E et Z³.

Il a été trouvé que les réactifs de Grignard en présence de sels de nickel ou de fer peuvent effectuer la substitution du groupe sulfonyl vinylique d'une façon stéréospécifique.





	R ₁	R ₂	R ₃	R	X	Catalyseur	A	(E/Z)
1	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	Ni(acac) ₂	73	--
2	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	Fe(acac) ₃	50	--
3	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	Br	Ni(acac) ₂	68	(100/0)
4	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	Br	Fe(acac) ₃	60	(100/0)
5	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃ *	Cl	Ni(acac) ₂	64	(4/96)
6	E 	CH ₃	H	CH ₃ *	Cl	Ni(acac) ₂	71	(2/98)
7		CH ₃	H	CH ₃ *	Br	Ni(acac) ₂	80	(9/91)
8		CH ₃	H	CH ₃ *	I**	Ni(acac) ₂	80	(25/75)
9	Z n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	CH ₃ *	Cl	Ni(acac) ₂	55	(93/7)
10	Z n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	CH ₃ *	Br**	Ni(acac) ₂	68	(47/53)
11	Z n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	CH ₃ *	I**	Ni(acac) ₂	51	(73/27)

1 mmole sulfone, 1,8 équivalent Grignard, 1% catalyseur, 20h à température ambiante THF sous azote, rendement déterminé par CPV étalon interne.

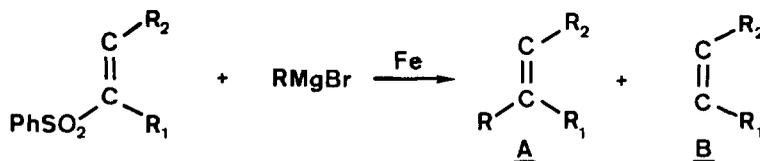
* 8h à reflux.

** dans l'éther.

Avec le bromure de phénylmagnésium, le Fe(acac)₃ et le Ni(acac)₂ sont de bons catalyseurs (essais 1,2,3,4). Par contre dans le cas des méthylgrignards, seul le sel de Nickel montre une activité catalytique ; avec le Fe(acac)₃ la sulfone de départ est récupérée inchangée. On observe que la substitution s'effectue avec rétention de la configuration, rétention décroissant du chlorure à l'iodure de méthyl magnésium⁴ dans le cas des sulfones E (essais 6,7,8). Pour les sulfones Z la rétention est un peu moins bonne. Par ailleurs le solvant joue un rôle remarquable (qui sera discuté ultérieurement).

La réaction des halogénures d'alkyl magnésium plus longs que le méthyl a donné des résultats médiocres avec le Ni(acac)₂ : faible rendement en hydrocarbures (de l'ordre de 25%) et beaucoup d'autres produits dont la sulfone dihydrogénée ; l'addition de cocatalyseurs

(ligands) remarquable dans le cas des halogénures n'a eu ici aucun effet ⁶. Par contre en présence de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ la réaction s'est montrée efficace et stéréosélective. Par un choix judicieux des substituants de la sulfone et du grignard, on peut obtenir à volonté l'isomère E ou Z d'une oléfine trisubstituée ⁷(essais 12, 13). Il se forme toujours un peu de l'hydrocarbure d'hydrogénolyse ; en présence d'un grignard plus "réducteur" ⁸ ce produit devient prépondérant (essai 14).



	R ₁	R ₂	R	Rdt	E/Z ⁵	Rdt	E/Z
12	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	63	97/3	18	13/87
13	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	n-C ₄ H ₉	63	3/97	18	13/87
14	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	3	--	42	6/94

1 mmole sulfone, 1,8 équivalent Grignard, 1% catalyseur, 20h à température ambiante, THF sous azote, rendement déterminé par CPV étalon interne.

NOTES

- M.S. Kharasch et C.F. Fuchs, J. Amer. Chem. Soc., 65, 504 (1943).
 - Fer : M. Tamura et J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1481 (1971).
 - Nickel : M. Kumada, K. Tamao et K. Sumitami, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2874 (1972).
R.J.P. Corriu et J.P. Masse, J. Chem. Soc. Chem. Com., 144 (1972).
 - J.K. Kochi, Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, New York (1978).
- E. Wenkert, E.L. Michelotti et C.S. Swindel, J. Amer. Chem. Soc., 101, 2246 (1979).
 - E. Wenkert, T.W. Ferreira et E.L. Michelotti, J. Chem. Soc. Chem. Com., 637 (1979).
 - Okamura, M. Miura et H. Takei, Tetrahedron Letters, 43 (1979).
 - Takei, H. Sugimura, M. Miura et H. Okamura, Chem. Letters, 1209 (1980).
 - Hayashi, Y. Katsuro et M. Kumada, Tetrahedron Letters, 3915 (1980).
 - Hayashi, T. Fujiwa, Y. Okamoto, Y. Katsuro et M. Kumada, Synthesis, 1001 (1981).

H. Okamura, M. Miura, K. Kosugi et H. Takei, *Tetrahedron Letters*, 87 (1980).

H. Takei, M. Miura, H. Sugira et H. Okamura, *Chem. Letters*, 1447 (1979).

L.N. Pridgen et L.B. Killmer, *J. Org. Chem.*, 46, 5409 (1981).

S. Uemura, S. Fukuzawa et M. Okano, *Abstracts of the Tenth International Conference on Organometallic chemistry* (1981) 2E58 p. 262.

3. Sulfones $\alpha,8$ -disubstituées, communication précédente et réf. citées.

4. Un autre exemple d'influence de l'halogénure dans une réaction de ce type :

G. Consiglio, O. Piccolo et F. Morandini, *J. Organomet. Chem.*, 177 C 13 (1979).

5. Les deux isomères ont les mêmes caractéristiques spectrales

ainsi ^{13}C	13,3(CH ₃)	14,3(2CH ₃)	22,8(CH ₂)	22,9(CH ₂)
	28,5(CH ₂)	29,6(CH ₂)	29,8(CH ₂)	30,0(2CH ₂)
	30,7(CH ₂)	32,1(CH ₂)	36,9(CH ₂)	117,8(CH)
	140,4(C).			

ils sont séparés sur colonne capillaire (CWAX20M programmation 1°C par minute à partir de 70°C) tZ : 2272s, tE : 2304s.

6. K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayahi, A. Fujioka, S. Komada, I. Nakajima, A. Minato et M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 49, 1958 (1976).

7. D.J. Faulkner, *Synthesis*, 175 (1971).

8. Pour une approche similaire voir B.M. Trost et P. Lornstein, *Tetrahedron Letters*, 3463 (1981).

(Received in France 30 March 1982)