

REARRANGEMENT DE CARBANION DERIVANT D'ALLYL THIOETHER

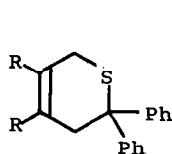
J.F. Biellmann et J.B. Ducep

Laboratoire associé au CNRS,

Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France.

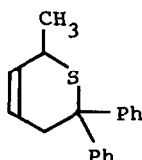
(Received in Strasbourg 20 May 1970; received in UK for publication 15 June 1970)

Dans nos travaux antérieurs (1,2), nous avons montré l'intérêt du carbanion dérivant d'allyl thioéther. En vue d'étendre l'emploi de ce système, nous avons étudié la réactivité de cette unité allyl thioéther incluse dans un système cyclique : diphényl-6,6 thiacyclohexène-3 1 et diméthyl-3,4 diphényl-6,6 thiacyclohexène-3 2 préparé par réaction de Diels-Alder entre la thiobenzophénone et le butadiène ou le diméthyl-2,3 butadiène (3).

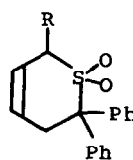


1 R=H

2 R=CH₃



3



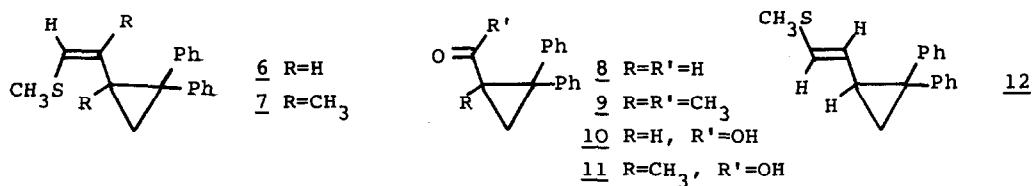
4 R=H

5 R=CH₃

Le traitement de ces thioéthers allyliques par le butyllithium en présence de tétraméthyl éthylène diamine à -80° dans du tétrahydrofurane, suivi d'iodure de méthyle, donne pour 1 le produit attendu 3 (F = 85°) de mono-alcoylation, alors que 2 ne réagit pas dans ces conditions. En oxydant 3 par l'eau oxygénée dans l'acide acétique, on obtient la même sulfone 4 que celle obtenue par alcoylation de la sulfone 5 (BuLi: 1 équivalent; ICH₃: F=150,5-152°).

Par contre, le traitement des allyl thioéthers 1 et 2 par du butyllithium à -15° en présence de diazabicyclooctane (THF), puis d'iodure de méthyle, fournit les thioéthers 6 (F = 63-64°) et 7 (F = 70-71°) avec un rendement de 95%. Dans le spectre de RMN, la présence d'un singulet correspondant à un groupe méthyle à $\delta = 2,15$ ppm pour 6 et à $\delta = 2,11$ ppm pour 7 excluait pour

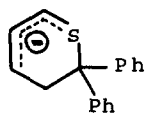
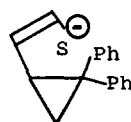
ces produits une structure de type 3 résultant de l'alcoylation en α du soufre.



L'ozonisation des produits 6 et 7 fournit les dérivés carbonylés 8 et 9. L'aldéhyde 8 est oxydée par l'oxyde d'argent en acide 10 préparé par ailleurs par addition du diphénylcarbène sur l'acrylate de méthyle, suivie de saponification (4). La cétone 9 (F = 83,5-85°) a été préparée par action du méthyllithium sur l'acide 11 (5).

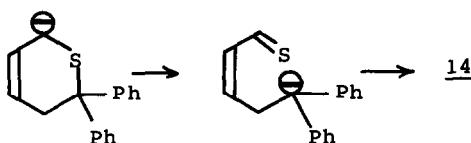
Nous avons synthétisé le produit 6 en partant de l'aldéhyde 8 (6). Par réaction de Wittig du phosphorane $\phi_3P = CHSCH_3$ préparé selon (7) sur l'aldéhyde 8, on obtient un mélange de 6 et de 12 dans les proportions de 7 à 3. On isole le produit 6 par recristallisation. Le dérivé 12 n'a pas été obtenu pur, il est toujours souillé d'un peu de produit 6. Le couplage des protons vinyliques est de 9,5 Hz pour 6 et de 15 Hz pour 12. Ceci est en accord avec la double liaison cis dans le produit 6. L'examen du spectre RMN du produit brut de la réaction de 1 avec le butyllithium à -15° et d'iodure de méthyle montre que 6 est le seul isomère présent: on note l'absence de pic à $\delta = 1,95$ ppm correspondant au groupe CH₃-S de 12.

Afin de montrer que c'est le carbanion 13 formé par l'arrachement d'un proton sur 1 qui se réarrange, nous avons préparé à -80° le carbanion 13 dont la structure dérive du produit d'alcoylation 3. En réchauffant cette solution à -15° et en la traitant par un agent alcoylant (ICH₃), on isole le produit transposé 6. Il s'agit donc bien d'un réarrangement du carbanion 13 en 14.

1314

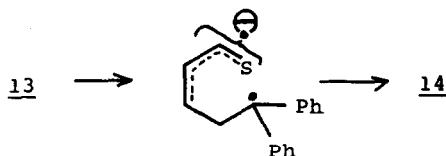
Pour ce réarrangement, plusieurs mécanismes peuvent être proposés :

- Fragmentation du carbanion 13 en ène-thione et carbanion de type diphénylméthane et addition-1,4 de ce dernier sur l'ène-thione :



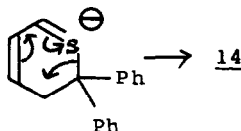
L'obtention du dérivé cis seulement implique une durée de vie très brève pour l'ène-thione, la rotation autour de la liaison $\begin{array}{c} R-C-C-H \\ \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad S \end{array}$ n'ayant pas le temps de se faire. Ceci semble surprenant.

- Fragmentation du carbanion 13 en anion radical et radical :



Ce mécanisme rappelle celui proposé pour le réarrangement de Wittig (8).

- Transposition concertée sigmatropique|1,4| d'anion :



Il semble qu'actuellement on ne puisse pas effectuer de calcul pour l'exemple ci-dessus afin de montrer la possibilité d'un mécanisme concerté. On a décrit récemment des exemples de transpositions sigmatropiques|2,3| d'anion (9). Notons que le sulfoxyde et la sulfone dérivant de 1 ne subissent pas la transposition décrite pour 1. Mais on ne peut rejeter sur cette base aucune des hypothèses mentionnées plus haut.

REFERENCES

- (1) J.F. BIELLMANN et J.B. DUCEP, Tetrahedron Letters, 1968, 5629.
- (2) J.F. BIELLMANN et J.B. DUCEP, Tetrahedron Letters, 1969, 3707.
- (3) A. OHNO, Y. OHNISHI et G. TSUCHINASHI, Tetrahedron, 25, 871 (1969).
- (4) H.M. WALBROSKY et F.M. HORNYAK, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6026 (1955).
- (5) F.J. IMPASTATO et H.M. WALBROSKY, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4838 (1962).
- Nous remercions M. le Professeur Walbrosky pour un échantillon de l'acide 11.
- (6) H.M. WALBROSKY, L. BARASH, A.E. YOUNG et F.J. IMPASTATO, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2517 (1961).
- Méthode d'oxydation: M. FETIZON et M. GOLPIER, C. R. Acad. Sci., 267, 900 (1968).
- (7) G. WITTIG et M. SCHLOSSER, Chem. Ber., 94, 1373 (1961);
- T. MUKAIYAMA, S. FUKUYAMA et T. KUMAMOTO, Tetrahedron Letters, 1968, 3787.
- (8) H. SCHAFER, U. SCHOLLKOPF et D. WALTER, Tetrahedron Letters, 1968, 2809.
- (9) J.F. BIELLMANN et J.B. DUCEP, travaux non publiés; C.R. HAUSER et S.W. KANTOR, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1437 (1951); D.S. TARBELL et W.E. LOVETT, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2259 (1956); V. RAUTENSTRAUSCH, Chem. Comm., 1970, 4;
- J.E. BALDWIN et F.J. URBAN, Chem. Comm., 1970, 165; J.E. BALDWIN, J. de BERNARDIS et J.E. PATRICK, Tetrahedron Letters, 1970, 353.