

Réarrangements sigmatropiques de carbanions dérivant  
de sulfures allyliques

J.F. Biellmann et J.B. Ducep

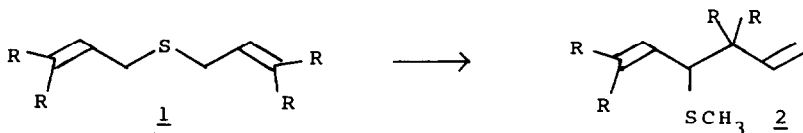
Laboratoire associé au CNRS,

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

(Received in France 30 November 1970; received in UK for publication 2 December 1970)

Nous avons décrit dans la publication précédente le réarrangement sigmatropique [1,4] du carbanion dérivant du diphényl-6,6 thiacyclohexène-3 (1). Afin de mieux connaître ce type de réarrangement, nous avons exploré la réactivité de systèmes voisins.

Le sulfure diallylique 1 (R=H) donne dans le THF le produit 2 (R=H) par action du n-butyl lithium en présence de DABCO\* (à -15°C) ou de TMEDA\*\* (-78°C), suivie d'iodure de méthyle.



Le sulfure 1 (R=CH<sub>3</sub>) donne à -15°C le produit 2 (R=CH<sub>3</sub>).

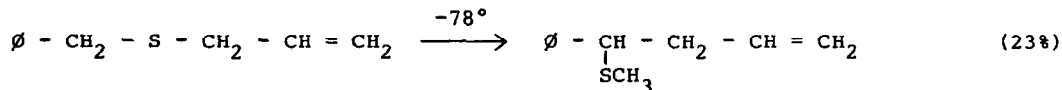
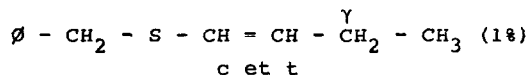
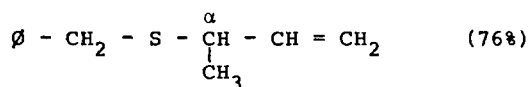
A -78°C (TMEDA) après 1 h, nous obtenons le sulfure 2 (R=CH<sub>3</sub>) avec un rendement de 25%, à côté du produit de départ 1 (R=CH<sub>3</sub>).

Ces résultats, déjà partiellement décrits (2), peuvent être comparés à ceux obtenus en série oxygénée, où les produits de la réaction proviennent de l'intervention simultanée du réarrangement sigmatropique [2,3] (3) et de la dissociation en radical et radical-anion (4). Dans la série du soufre, seul un réarrangement sigmatropique [2,3] est observé, même à température ordinaire, avec les ylides dérivant d'ions sulfonium (5); il en est de même avec les sulfures.

\* Diaza-1,4 bicyclo [2:2:2] octane

\*\* NN'-Tétraméthyléthylène diamine

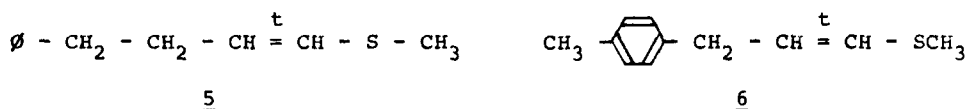
Le sulfure d'allyle et de benzyle 3 traité par le n-butyl lithium en présence de DABCO ou de TMEDA donne des produits dont les proportions dépendent de la température. A  $-78^{\circ}\text{C}$  (TMEDA), après réaction avec l'iodure de méthyle, on isole :

34

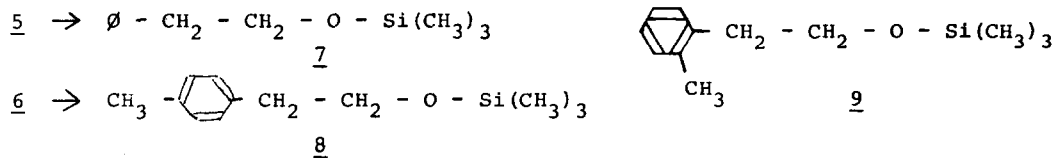
Les résultats s'interprètent en admettant la formation de deux carbanions :



Le premier subit un réarrangement sigmatropique [2,3], alors que le second est stable. La proportion de produit alkylé en  $\gamma$  est plus faible que celle observée à  $-15^{\circ}\text{C}$  sur des systèmes voisins (6). A  $-15^{\circ}\text{C}$  (DABCO), on obtient le sulfure 4 (67%), une petite quantité (de l'ordre de 1%) de deux produits dont nous n'avons pas établi la structure, et un mélange de deux sulfures vinyliques 5 et 6 en proportion de 1 à 5. En opérant à  $25^{\circ}\text{C}$ , la proportion passe à 1:1. La nature trans des doubles liaisons est déduite du spectre de RMN.

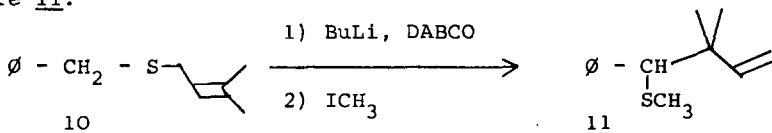
56

Le mélange de 5 et 6, que nous n'avons pas réussi à séparer, a été ozonisé, traité par le borohydrure de sodium et, après silylation, séparé par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne imprégnée de silicone SF-96 (méthyl) et de Bentone-34 (1 à 1). Les échantillons de référence 7 et 8 ont été préparés par réduction de l'aldéhyde cinnamique par l'aluminohydrure de lithium (7) d'une part, par action du magnésien du p-bromotoluène sur l'oxyde d'éthylène (8) d'autre part, suivies dans les deux cas de silylation. Afin d'identifier avec certitude 8, nous avons également préparé le produit 9 à partir du magnésien de



l'o-bromotoluène. Le produit 9 n'est pas présent parmi les produits de dégradation obtenus à partir du mélange de 5 et 6 provenant de la réaction de 3.

Le sulfure de benzyle et de  $\gamma\gamma$ -diméthylallyle 10 donne un seul sulfure 11.



La différence de comportement des sulfures 3 et 10 peut être expliquée si, pour le sulfure 10, on ne forme essentiellement que le carbanion benzylique et si, pour le sulfure 3, les deux carbanions, benzylique et allylique, sont formés; les groupes méthyles donneurs d'électrons rendent moins acides les hydrogènes du groupe  $\gamma\gamma$ -diméthyl-allyle en  $\alpha$  du soufre que ceux du groupe allyle. Des expériences en cours doivent nous permettre de détecter le passage d'un carbanion à l'autre. Le carbanion benzylique :  $\text{Ø} - \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C}^{\text{R}}_{\text{R}}$  subit une transposition sigmatropique [2,3]. Par contre le ou les carbanions allyliques :  $\text{Ø} - \text{CH}_2 - \overset{\ominus}{\text{S}} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$  sont suffisamment stables à basse température pour être alkylés en  $\alpha$  et  $\gamma$ . A température plus élevée, ils subissent une transposition sigmatropique [1,4] du type que nous avons déjà observé (1) pour donner 5 ou [4,5] qui conduit au produit substitué en para 6. Remarquons l'analogie avec l'exemple étudié antérieurement où la transposition [1,4] n'est pas détectée à basse température (1). La présence d'une double liaison trans dans 5 et 6 pose le problème de la géométrie du carbanion allylique. En effet, les doubles liaisons des thioénolates intermédiaires semblent stables dans ces conditions (9). Nous préférons remettre une discussion plus complète de nos résultats au moment où nous disposerons de plus d'information. Le fort effet de la température sur la composition des produits de la réaction est remarquable. L'obtention du produit 6 est à rapprocher du réarrangement en para dans

un exemple de la réaction de Sommelet (10)\*. Pour les éthers correspondant aux sulfures étudiés ici, divers auteurs ont observé une compétition du réarrangement sigmatropique [2,3] et de la dissociation en radical et radical-anion, avec attaque du noyau aromatique en ortho (4b); pour le sulfure de dibenzyle, une transposition de type Sommelet, sigmatropique [2,3] a été décrite (11).

#### Références

- (1) J.F. BIELLMANN et J.B. DUCEP, *Tetrahedron Letters* 1970, 2899 ; voir la revue : U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* 1970, 82, 795.
- (2) D.S. TARBELL et W.E. LOVETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 1956, 78, 2259.
- (3) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 1969, 21, 797 ; NGUYEN TRONG ANH, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris 1970.
- (4) a) H. FELKIN et A. TAMBUTE, *Tetrahedron Letters* 1969, 821.  
b) V. RAUTÉNSTRAUCH, *Chem. Comm.* 1970, 4 ; J.E. BALDWIN, J.E. DeBERNARDIS et J.E. PATRICK, *Tetrahedron Letters* 1970, 353 ; U. SCHÖLLKOPF, K. FELLENERBERGER et M. RIZK, *Annalen* 1970, 734, 106.
- (5) W. KIRMSE et M. KAPPS, *Chem. Ber.* 1968, 101, 1004 ; J.E. BALDWIN et D.P. KELLY, *Chem. Comm.* 1968, 899 ; G.M. BLACKBURN et W.D. OLLIS, *Chem. Comm.* 1968, 1261 ; B.M. TROST et R. LaROCHELLE, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3327.
- (6) J.F. BIELLMANN et J.B. DUCEP, *Tetrahedron Letters* 1968, 5629.
- (7) R.F. NYSTROM et W.G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 1948, 70, 3738.
- (8) E.E. DREGER, *Org. Syn. Coll. Vol.* 1941, 1, 306.
- (9) voir (1), L. BRANDSMA, communication privée.
- (10) S.H. PINE, *Tetrahedron Letters* 1967, 3393.
- (11) C.R. HAUSER, S.W. KANTOR et W.R. BRASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, 75, 2660.

---

\* Il est remarquable que dans le cas que nous décrivons ici, le réarrangement en para est favorisé par rapport au réarrangement sigmatropique [2,3] qui conduit au produit ortho non détecté jusqu'ici et qui pourrait être également concerté (3).