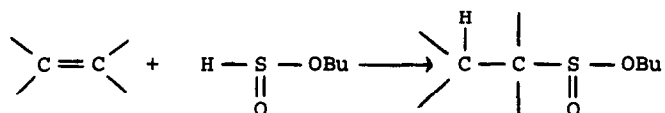


Le premier stade de ce mécanisme est suggéré par les travaux mêmes de Thompson. En effet ce dernier, lors de ses essais de préparation des sulfoxylates d'allyle et de benzyle, a constaté leur réarrangement spontané suivant ce schéma qui rappelle la transposition d'Arbuzov pour les phosphites. Une fois cette transposition réalisée, le réarrangement thermique observé se compare étroitement à celui des esters thioisulfoniques qui a été décrit dans deux publications⁸⁻⁹ de Block parues alors que notre travail était pratiquement achevé.

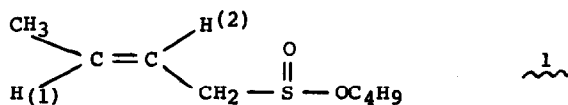
B) Piégeage du monoester transitoire RO-S-OH

Le monoester sulfoxylique étant très vraisemblablement en équilibre sous les deux formes : BuO-S-OH et BuO-S(=O)-H, devait à priori pouvoir être piégé par les composés à doubles liaisons activées suivant le schéma ci-contre :



C'est effectivement ce que nous avons observé en réalisant la pyrolyse en présence de butadiène, d'isoprène, de diméthyl-2,3 butadiène-1,3 et d'acrylate d'éthyle. (Chauffage à 130-140°C pendant 3 heures).

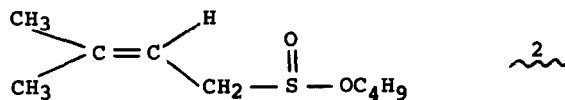
Avec le butadiène, on obtient le butényl-2 sulfinat de n.butyle 1 avec un rendement de 50 %.



La structure est confirmée par R.M.N. du proton : On note le CH₃ sur double liaison à 1,73 ppm. Les 2 protons éthyléniques (1) et (2) forment un système A-B : A à 5,85 ppm B à 5,25 ; le couplage de 15 Hz confirme leur position en trans. Le CH₂-S(=O) se présente sous la forme d'un doublet complexe centré à 3,41 (couplage avec H(2) = 6,7 Hz) dont la complexité est vraisemblablement due à l'inéquivalence des 2 protons du CH₂ et à un faible couplage avec H(1) (voir¹⁰).

On note en infrarouge une bande S à 1130 cm⁻¹ en accord avec les résultats de Thompson.

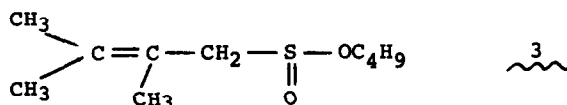
Avec l'isoprène, on obtient exclusivement le méthyl-3 butényl-2 sulfinate de n.butyle 2 avec un rendement de 40 %.



Les méthyles sur double liaison sont à 1,73 ppm, le proton éthylénique fournit un multiplet complexe entre 4,9 et 5,8 ppm. Le $\text{CH}_2 - \text{S} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array}$ se présente sous la forme d'un doublet élargi à 3,49 ppm (couplage avec le proton éthylénique 7,7 Hz).

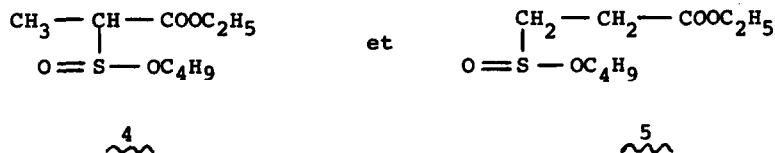
On constate que l'hydrogène s'est fixé sur le CH_2 le plus négatif de l'isoprène ce qui est en accord avec les prévisions théoriques.

Avec le diméthylbutadiène, on obtient le diméthyl-2,3 butényl-2 sulfinate de n.butyle 3 avec un rendement de 35 %.



Les CH_3 apparaissent à 1,75 ppm, le $\text{CH}_2 - \text{S} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \end{array}$ est un singulet légèrement élargi (inéquivalence) à 3,46 ppm.

Avec l'acrylate d'éthyle on obtient un mélange de 25 % de (carbéthoxy-1) et de 75 % de (carbéthoxy-2)-éthylsulfinate de n.butyle 4 et 5.



Avec un rendement global de 60 %.

En I.R., on note bien deux bandes $\text{C}=\text{O}$ à 1740 et 1724 cm^{-1} . Dans 4, le méthyle apparaît à 1,34 ppm (doublet partiellement masqué), le proton CH forme un double quadruplet à 3,51 ppm (couplage avec CH_3 et inversion de la configuration du sulfinate¹⁰).

Dans 5, les CH_2 forment un massif centré à 2,90 ppm.

On remarque là encore que l'hydrogène du monoester sulfoxylique a attaqué de préférence le CH = négatif.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus.

Produit	Eb° C	Analyses			
1	57/0,3 mm	Cal %	C 54,51	H 9,14	S 18,18
		Tr	54,19	8,97	18,21
2	67/0,3 mm	Cal %	C 56,80	H 9,53	S 16,84
		Tr	56,20	9,33	17,05
3	80/0,3 mm	Cal %	C 58,78	H 9,86	S 15,69
		Tr	58,88	9,77	15,84
4 et 5	87/0,1 mm	Cal %	C 48,62	H 8,16	S 14,42
		Tr	48,52	7,78	14,62

REFERENCES

- 1 - Q.E. Thomson, M.M Crutchfield, M.W Dietrich et E. Pierron J. Org. Chem., 30, 2703 (1965).
- 2 - E.C. Creitz et F.A. Smith J. Res. N.B.Stand. 43, 365 (1949)
- 3 - C.A. Kingsbury et D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 82, 1810 (1960)
- 4 - D.W. Emerson, A.P. Craig et I.W. Potts J. Org.Chem. 32, 102 (1967)
- 5 - J.L. Kice et J.D. Campbell J. Org. Chem. 32, 1631 (1967)
- 6 - J.R. Shelton et K.E. Davis J. Am. Chem. Soc. 89, 718 (1967)
- 7 - K. Tsujihara, N. Furukawa et S. Oae Tetrahedron, 27, 4921 (1971)
- 8 - E. Block, J. Am. Chem. Soc. 94, 642 (1972)
- 9 - E. Block, J. Am. Chem. Soc. 94, 644 (1972)
- 10 - M. Axelrod, P. Bickart, J. Jacobus, MM. Green et K. Mislow, J. Am. chem. Soc. 90, 4835, (1968)
- D.R. Rayner, A.J. Gordon et K. Mislow ibidem p. 4854
- E.G. Miller, D.R. Rayner, H.T. Thomas et K. Mislow ibidem p. 4864, réf.30.