

N-SULFINYL BENZENE SULFONAMIDE : UN NOUVEL ENOPHILE OFFRANT DE LARGES POSSIBILITES SYNTHETIQUES.

Gérard DELERIS, Jozef KOWALSKI (1), Jacques DUNOGUES et Raymond CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (n° 35), Université de Bordeaux I -33405 TALENCE CEDEX -France-

Received in France 29 September 1977; received in UK for publication 7 October 1977)

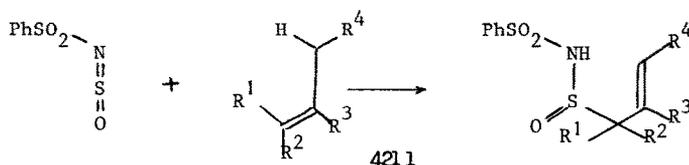
L'ène-réaction (2) présente un intérêt certain en synthèse comme l'ont démontré notamment les travaux de Braverman (3) et, récemment de Stork (4) ; aussi, la recherche d'intermédiaires de synthèse nouveaux nous a conduits à aborder cette réaction et, en particulier à rechercher des énophiles faciles d'accès et plus actifs que ceux déjà existants. Nous avons choisi à cet effet PhSO_2NSO puisque ce composé, décrit comme un diénophile puissant (5), n'avait jamais été utilisé comme énophile à notre connaissance.

Nous avons ainsi réalisé de nouvelles réactions d'ène-synthèse qui présentent les avantages suivants :

- PhSO_2NSO est très facilement accessible par action directe de SOCl_2 sur PhSO_2NH_2 (5).
- PhSO_2NSO conduit, dans des conditions opératoires très douces et de manière réversible, à des adduits le plus souvent cristallisés. Il est beaucoup plus réactif que la phényl-4 triazolone-1,2,4 dione-3,5 (6) (difficile d'accès), considérée jusqu'ici comme l'énophile le plus puissant : ainsi PhSO_2NSO donne l'ène-dérivé du cyclohexène à température ambiante (au lieu de 180°C) (6). De même, l' α -pinène donne 12 % de rendement par ène-réaction sur le formaldéhyde à 180°C alors qu'avec PhSO_2NSO le rendement est de 43 % à température ambiante (8).
- les adduits d'ène-synthèse que nous obtenons possèdent des liaisons S-C (allylique) permettant des applications synthétiques ultérieures (séparation d'hydrocarbures éthyléniques, migration d'une double liaison et, surtout, synthèse d'allylsilanes possédant le squelette carboné de produits naturels: on sait bien que les allylsilanes sont aujourd'hui fréquemment utilisés comme précurseurs de fonctions (7)).

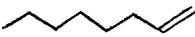
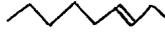
Ene-réaction avec PhSO_2NSO

La réaction s'effectue en mélangeant à 0°C dans un solvant, 30 mmoles de PhSO_2NSO et environ 35 mmoles d'ène. On laisse ensuite le milieu réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante et la réaction se poursuivre pendant le temps indiqué dans le tableau I. Le produit d'ène-réaction précipite généralement et est isolé pratiquement pur par simple filtration. La réaction peut être représentée par le schéma suivant :



Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

TABLEAU 1 : ENE-REACTION AVEC PhSO_2NSO

Composé de départ	Ene-produit* (F° C)	Rdt %	Solvant	Durée de réaction - h.
	 $\text{SONHSO}_2\text{Ph}^a$ (120)	33 ^b	CH_2Cl_2	48
	 SONHSO_2Ph 80 %  SONHSO_2Ph 20 % (120)	78	Et_2O	16
	 SONHSO_2Ph (140)	85	C_6H_6	2 ^c
	 SONHSO_2Ph (115)	43	C_6H_6	40
	 $\text{SONHSO}_2\text{Ph}^a$ (huile très visqueuse)	75	C_6H_6	48
	 SONHSO_2Ph (85)	83	Et_2O	2

a : les produits n'ont pas précipité au cours de la réaction ; ils ont été obtenus en chassant sous vide le solvant et l'excès d'ène.

b : Rdt calculé sur le produit recristallisé dans l'éther.

c : Avec le β -pinène le produit précipite presque immédiatement. Nous avons toutefois abandonné le milieu réactionnel pendant 2 heures.

* : Tous les produits obtenus possèdent des caractéristiques RMN et IR cohérentes avec les formules proposées, notamment en IR. $\nu(\text{NH}) \approx 3100$
 $\nu(\text{SO}_2)$ 1380 et 1175 cm^{-1} .

Il faut noter la différence de régiosélectivité observée vis-à-vis du méthyl-1 cyclohexène-1 entre PhSO_2NSO (20 % d'ène-produit de structure méthylèncyclohexane) et d'autres énohiles précédemment décrits (8, 9).

Applications

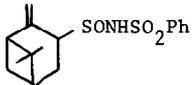
Comme PhSO_2NSO présente une réactivité nettement plus grande sur des doubles liaisons terminales ou exocycliques que sur les doubles liaisons internes, nous avons choisi, mais seulement à titre de modèle, le couple α - et β - pinène pour illustrer les possibilités de séparation offertes par PhSO_2NSO .

Une réaction effectuée dans les conditions habituelles sur un mélange α -/ β -pinène (proportions : α -pinène/ β -pinène/ PhSO_2NSO : 1/1/1 (mole)) conduit à la réaction univoque du β -pinène (taux de transformation 100 %) et permet la récupération quasi-quantitative de l' α -pinène pur.

Le dérivé d'ène-réaction sur le β -pinène est récupéré pur avec un rendement de 76 %. Ce dérivé est hydrolysé (2 h 30 au reflux d'une solution tamponnée à pH=7) et conduit au β -pinène (contenant moins de 5 % d' α -) avec un rendement de 73 %.

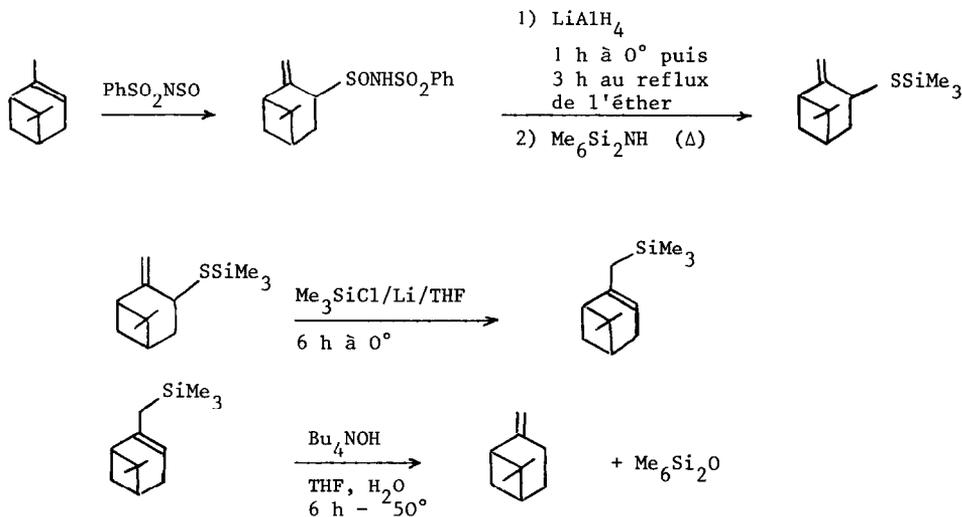
L'hydrolyse d'autres produits d'ène-réaction dans des conditions identiques a toujours lieu avec transposition totale.

La présence dans les produits d'ène-réaction d'une liaison S-C_{allylique} pouvait permettre, par le processus ène-réaction/désulfuration réductrice régiosélective, des migrations sélectives de doubles liaisons, par exemple le passage de l' α au β -pinène.

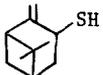
Malheureusement, les essais effectués sur  avec divers catalyseurs

de désulfuration tels que nickel de Raney dans l'éthanol, le DMSO (10), borure de nickel (11), nickel réduit par le triéthylsilane (12) donnent des mélanges d' α - et de β -pinène (proportions variant entre 9/1 et 6/4) mais avec des rendements toujours très faibles (5-10 %). En présence de nickel de Raney (solvant EtOH ou C_6H_6) et sous atmosphère d'hydrogène, le rendement global de la désulfuration est nettement amélioré (70 %) mais nous obtenons essentiellement de l' α -pinène (5-10 % de β -).

Pour parvenir au résultat recherché, nous avons imaginé un processus mettant en jeu trois transpositions allyliques et faisant appel à la voie organosilicique :



Ce schéma réactionnel appelle les commentaires suivants :

°La réduction par LiAlH_4 conduit au thiol allylique  stable après blocage de la fonction thiol par un groupe silyle.

°La silylation réductrice du thioéther de silyle bien qu'elle puisse être comparée à la silylation réductrice des alcools allyliques par le système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ (13) ou du thiophène par $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ (14) est une réaction originale qui s'effectue ici avec une transposition allylique pratiquement totale (l' α -pinényltriméthylsilane obtenu ne contient qu'environ 5 % d'isomère β).

La séquence -a- réduction du produit d'ène réaction -b- silylation réductrice permet d'envisager un accès facile à des allylsilanes possédant le squelette carboné de produits naturels, dont très peu d'exemples ont été décrits. De plus les grandes possibilités que présentent les allylsilanes comme précurseurs de fonctions organiques (7) ouvrent la voie à la synthèse de produits susceptibles d'applications.

Nous poursuivons nos travaux dans cette voie, en même temps que nous étendons l'étude de l'ène-réaction avec PhSO_2NSO à des dérivés éthyléniques fonctionnels.

REFERENCES

- 1 - J. Kowalski, boursier du Gouvernement français ; adresse actuelle : Centre d'Etudes Moléculaires et macromoléculaires, Boczna 5, 90632 ŁÓDŹ, POLOGNE.
- 2 - K. Alder, F. Pascher et A. Schmitz, Ber.dtsch.chem.Ges., 76 (1943) 27.
- 3 - S. Braverman et D. Segev, J.Amer.Chem.Soc., 96 (1974) 1245.
- 4 - G. Stork et G. Kraus, J.Amer.Chem.Soc., 98 (1976) 6747.
- 5 - G. Kreske et W. Wucherpfennig dans Newer Methods of preparative Organic Chemistry, W. Foerst Ed., vol. V(1968) 109.
- 6 - R.C. Cookson, S.S.H.Gilani et I.D.R. Stevens, J.Chem.Soc.C, (1967)1905.
- 7 - Boon-Wai Au-Yeung et I. Fleming, J.C.S. Chem.Comm. (1977) 79, 81.
M.J.Carter et I. Fleming, J.C.S.Chem.Comm., (1976) 679.
G.Déléris, J. Dunoguès et R. Calas, J.Organometal.Chem., 116 (1976) C 45, 93(1975) 43.
J-P. Pillot, J.Dunoguès et R. Calas, Tet.Letters, (1976) 1871.
G. Déléris, J.Dunoguès et R. Calas, Tet.Letters, (1976) 2449.
- 8 - H.M.R. Hoffmann, Angew.Chem.Int.Ed., 8(1969) 556.
- 9 - K.B. Sharpless et T. Hori, J.Org.Chem., 41(1976) 177.
- 10- J.P. Demoute, D. Hainaut et E. Toromanoff, C.R.Acad.Sci., 277(C) (1973) 49.
- 11- R.B.Boar, D.H. Hawkins, J.F.Mc Ghie et D.H.R. Barton, J.Chem.Soc.Perkin I, (1973)654.
- 12- E.Frainnet, R. Calas, J. Dunoguès et N. Bolchert, Brevet Français n° 1391833 (1964), Addition n° 87502 (1966).
E.Frainnet, Pure Appl.Chem., 19(1969) 489.
E.Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse et J. Dédier, J.Organometal.Chem., 85, (1974) 297.
- 13- C.Biran, N.Duffaut, J.Dunoguès et R.Calas, J.Organometal.Chem., 91 (1975) 279.
- 14- M.Laguerre, Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1977. p. 28.