

SULFINYL CARBENES II<sup>1</sup>.

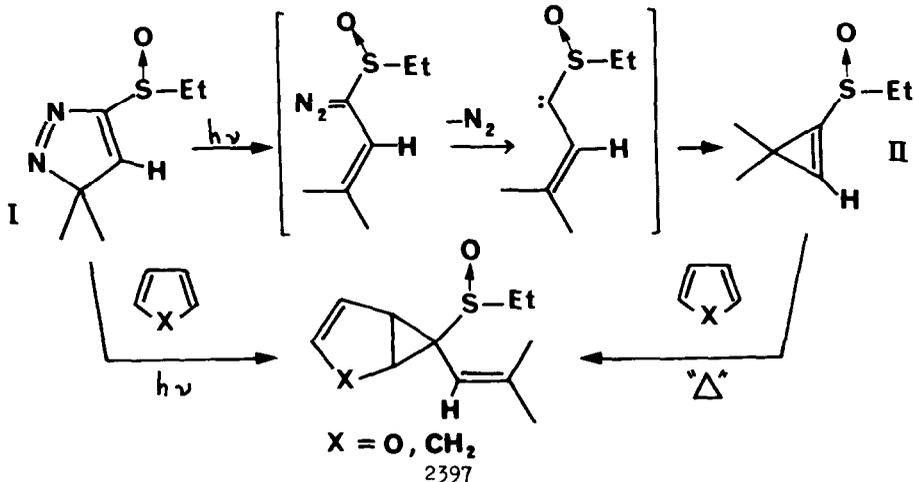
TRANSPOSITION DE SULFINYLVINYLCARBENES EN VINYLSULFINES.

M. FRANCK-NEUMANN\* ET J.J. LOHMANN

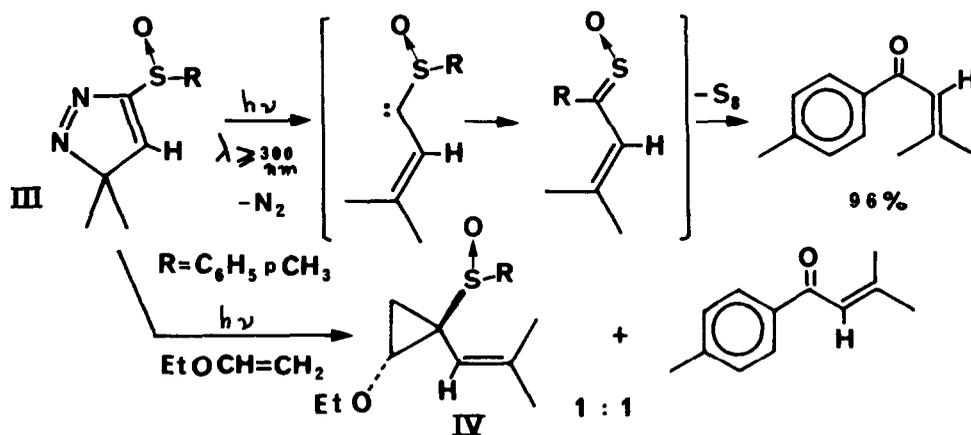
Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal 67008 Strasbourg, France

*Vinylsulfinylcarbenes, generated either by photolysis of the corresponding sulfinylpyrazolenines or by spontaneous ring opening of a sulfinylcyclopropene, are shown to undergo a new rearrangement leading to vinylsulfines. In the sole case studied where an allylic migrating group intervenes the reaction proceeds mainly with retention of the allylic position*

La transposition de Wolff qui transforme une diazocétone en cétène avec perte d'azote a été l'objet de nombreuses études (2). Malgré cette abondante documentation, le passage par un intermédiaire carbénique libre est encore incertain (3). Nous avons nous même observé cette transposition lors de la photolyse d'acyl-5 pyrazolénines où elle est cependant inhibée au profit de cycloadditions intermoléculaires des intermédiaires vinylcétocarbéniques en présence de diènes comme le furanne ou le cyclopentadiène (4). Toujours en série vinylcarbénique nous avons montré que le sulfinylvinylcarbène dérivant de la diméthyl-3,3 éthylsulfinyl-5 pyrazolénine I était un bon partenaire de cycloaddition vis-à-vis des mêmes diènes et des éthers d'enols, mais qu'en plus l'éthylsulfinyl cyclopropène II très peu stable, résultant de la cyclisation de ce vinylcarbène conduisait au même résultat, même en l'absence de lumière ultra-violette ! Un équilibre inhabituel entre forme vinylcarbénique et cyclopropène devait donc être envisagé (1).



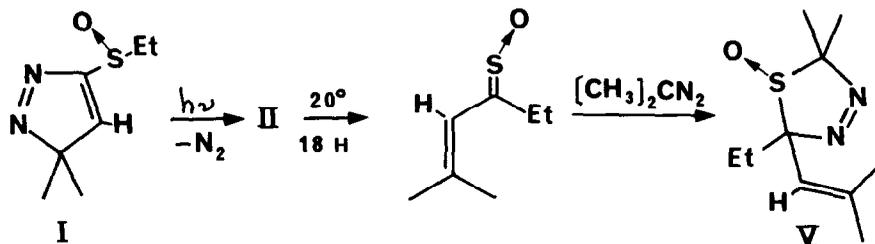
Nous avons maintenant un argument supplémentaire en faveur d'un tel équilibre. En effet, le cyclopropène II n'a qu'une durée de vie limitée en solution diluée et conduit après quelques heures à température ambiante dans l'éther ou le chlorure de méthylène à un nouveau produit également très peu stable (IR : 1090 et 1035  $\text{cm}^{-1}$  ; RMN : groupes éthyle et isobutényle) qui conduit principalement à la méthyl-2 hexène-2 one-4 par chauffage (Tentative de purification par c.p.g.). A ce stade, et par rapport au cyclopropène, il y a donc eu ouverture de cycle et perte de soufre. L'explication la plus simple consiste en une isomérisation du cyclopropène en vinylsulfinylcarbène suivie d'une transposition en vinylsulfine, par analogie formelle avec la transposition de Wolff, et d'une désulfuration qui, elle, est bien connue au départ des sulfines (5). L'hypothèse d'une telle transposition est confirmée par l'irradiation dans le chlorure de méthylène de la tolylsulfinyl-5 pyrazolénine III (6) qui conduit quantitativement avec perte d'azote et de soufre à la p.tolyl isobutényl cétone :



IV : liq. IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 1050  $\text{cm}^{-1}$  (S=O) RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) : groupes ethoxy, isobutényle et p.tolyle ; protons cyclopropaniques comme AMX à 0,89ppm (dd 4,3 et 7,4 Hz), 1,69ppm (t 7,4 Hz) et 3,73ppm (dd 4,3 et 7,4 Hz).

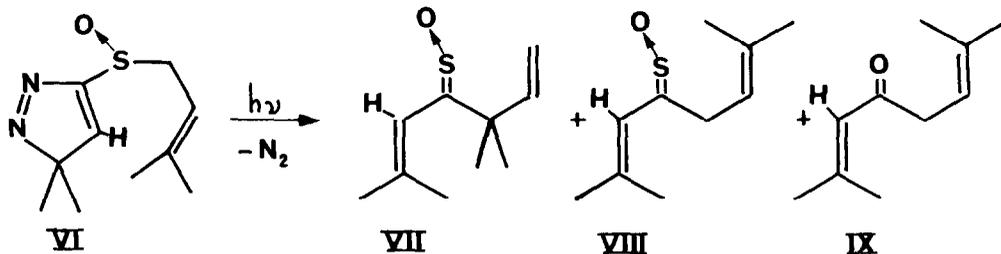
Cette cétone n'est plus obtenue qu'avec un rendement de 45% en irradiant dans l'éther vinylique, auquel cas l'adduit de cycloaddition vinylcarbénique IV est formé en proportion sensiblement équivalente (43% isolé). La transposition en vinylsulfine est donc partiellement inhibée par la réaction intermoléculaire du vinylcarbène. Remarquons que le cyclopropène de cyclisation n'est absolument pas détecté dans ce cas, la transposition en sulfine s'effectuant trop rapidement. La trop grande instabilité des sulfines précédemment mentionnée n'a pas permis leur caractérisation en tant que produits soufrés. Nous avons par conséquent tiré parti du caractère dipolarophile des sulfines (7) pour caractériser l'éthyl isobutényl sulfine sous forme d'adduit avec le diméthyl-diazomethane : l'addition de ce diazoalcane à la solution de pyrazolénine I irradiée jusqu'à départ stoechiométrique d'azote et repos à température am-

biante, conduit à un mélange complexe où le composé majeur est la  $\Delta^3$ -thiadiazoline-1,3,4 oxyde-1 V suffisamment stable pour pouvoir être entièrement caractérisée :



V : cristaux incolores F = 57°C perdants facilement de l'azote (isolé pur 10%) IR : 1565  $\text{cm}^{-1}$  (N=N) et 1070  $\text{cm}^{-1}$  (S=O); RMN : deux singulets de méthyle à 1,65 et 1,78ppm en plus des groupes éthyle et isobutényle.

L'existence d'une transposition en sulfine ne faisant plus de doute, nous avons cherché à savoir comment elle s'effectuerait avec migration d'un reste allylique. En effet celle-ci peut s'effectuer avec ou sans transposition allylique. En fait, nous observons les deux types de migrations puisque la photolyse de la pyrazolénine VI (8) conduit aux deux sulfines VII et VIII possibles à côté d'une quantité plus importante de cétone de désulfuration IX :



VII : liq. jaune peu stable IR : 920 et 1625  $\text{cm}^{-1}$ ; 1100  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des sulfines (10)  
 RMN :  $\text{CH}_3$  : 1,33ppm (6H,s) ; isobutényle : 1,76ppm (3H,s large) 1,99ppm (3H,s large) et 5,69ppm (1H,m) ; autres H vinyliques comme ABX à 5,91ppm (1H,dd) et entre 4,94 et 5,27ppm (2H,m)  $J_{\text{cis}} = 10 \text{ Hz}$   $J_{\text{trans}} = 17 \text{ Hz}$ .

VIII : liq. jaune peu stable IR : 1615  $\text{cm}^{-1}$  ; 1115  $\text{cm}^{-1}$  (C=S+O)

RMN :  $\text{CH}_3$  : 4 singulets larges de 3 H chacun à 1,68 ; 1,74 ; 1,92 et 1,99ppm

$\text{CH}_2$  : 3,21ppm (2H, d élargi  $J=6,5 \text{ Hz}$ ) ; H vinyliques : 5,12ppm (1H,t élargi) et 6,50ppm

IX : liq. inc. IR : 1625 et 1695  $\text{cm}^{-1}$  UV ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  233nm (12400) (1H,m)

RMN : spectre très proche de celui de la sulfine VIII.

La transposition qui correspond à une sigmatropie [1,2] écrite à partir de la forme ylure mésomère de la forme sulfinylocarbénique ( $\rightarrow$ VIII et IX  $\approx$  45%) prédomine cependant nettement sur la sigmatropie [2,3] à squelette transposé ( $\rightarrow$ VII  $\approx$  13%). Signalons que seule une sigmatropie [2,3] est observée lors d'une transposition de type analogue observée sur un allyldithiocarbène (11).

Cette différence peut être mise au compte d'un éventuel mécanisme radicalaire dans notre cas. On sait en effet, du moins dans le cas des transpositions d'ylures de sulfonium allyliques, que dans la compétition entre sigmatropies [1,2] et [2,3] cette dernière résulte d'un processus concerté alors que la première est radicalaire (12). Un deuxième mécanisme pour expliquer la prédominance des produits de migration sans transposition allylique serait le passage par un carbène  $\alpha$ -sulfénate formé par une première sigmatropie [2,3] sur l'oxygène (13) suivie d'une sigmatropie [3,3]. Nous pouvons en tous cas affirmer que la transposition en sulfine mise en évidence pour la première fois ici (14) a de grandes chances de passer par l'intermédiaire de sulfinylcarbènes libres et non d'états diazoïques excités puisque nous l'observons également au départ du cyclopropène instable II c'est-à-dire après départ total de l'azote.

#### REFERENCES.

- 1) M.FRANCK-NEUMANN, J.-J.LOHMANN *Angew.Chem.* 89, 331 (1977) , *Int.Ed.Engl.* 16,323 (1977)
- 2) H.MEIER, K-P.ZELLER *Angew.Chem.* 87,52 (1975) , *Int.Ed.Engl.*14,32 (1975) et réf. citées.
- 3) H.D.ROTH, M.L.MANION *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 3392 (1976)
- 4) M.FRANCK-NEUMANN, C.DIETRICH-BUCHECKER *Tetrahedron* 34, 2797 (1978)
- 5) L.CARLSEN, A.HOLM, E.KOCH, B.STILKERIEG *Acta.Chem.Scand.* B31, 679 (1977)  
L.CARLSEN, N.HARRIT, A.HOLM *J.C.S. Perkin I* 1976, 1404
- 6) Obtenue par action du diméthyl diazométhane sur le p.tolylsulfinylacétylène dans l'éther à - 40°C (81%) à côté d'un peu d'adduit inverse (9%) : F = 92°C IR (1050 et 1580 cm<sup>-1</sup>), UV et RMN ( $\delta$ H hétérocyclique comme singulet à 7,42ppm) en accord avec structure indiquée.
- 7) B.ZWANENBURG, A.WAGENAAR, L.THIJS, J.STRATING *J.C.S. Perkin I* 1973, 73  
J. THIJS, A.WAGENAAR, E.M.M. van RENS, B.ZWANENBURG *Tetrahedron Letters* 1973, 3589
- 8) Obtenue par oxydation (MCPBA) de la pyrazolénine résultant de l'addition de diméthyl diazométhane à une solution de prénylthioacétylène. Cet acétylénique, trop peu stable pour être isolé, a été lui-même préparé par action successive du soufre et de l'iodure de prényle sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide selon la méthode de Brandsma (9). Par suite de cette instabilité la pyrazolénine VI n'est isolée qu'avec un rendement global de 4% : F=64°C IR (1070 et 1585 cm<sup>-1</sup>), UV et RMN ( $\delta$ H hétérocyclique comme singulet à 7,42ppm) en accord avec structure indiquée.
- 9) L.BRANDSMA, H.E.WIJERS, C.JONKER *Rec.Trav.Chim. Pays-Bas* 83, 208 (1964)
- 10) B.ZWANENBURG, L.THIJS, J.STRATING *Tetrahedron Letters* 1968, 2871 et réf. citées.
- 11) J.E.BALDWIN, J.A. WALKER *J.C.S. Chem.Comm.* 1972, 354
- 12) J.E.BALDWIN, R.E.HACKLER *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 3646 (1969)
- 13) Cf. P.BICKART, F.W.CARSON, J.JACOBUS, E.G.MILLER, K.MISLOW *J.Amer.Chem.Soc.* 90,4849 (1968)
- 14) Cf. C.G.VENIER, H.J.BARAGER III, M.A.WARD *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 3238 (1975).

(Received in France 19 April 1979)