

## PREPARATION ET POLYMERISATION DU (+) SULFURE DE PROPYLENE

Nicolas SPASSKY et Pierre SIGWALT

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire  
1, rue Victor Cousin - PARIS V.

(Received in France 10 May 1968; received in UK for publication 13 May 1968)

Il avait été montré dans notre laboratoire <sup>(1)</sup> que la polymérisation stéréospécifique du sulfure de propylène racémique permettait d'obtenir des polymères de hauts poids moléculaires partiellement cristallins. La cristallinité peut être due soit à la présence simultanée de deux types de polymères formés à partir de chacun des énantiomères, soit à une succession de séquences plus ou moins longues de chacun des énantiomères dans une même chaîne polymère. La préparation de polymères à partir de chacun des antipodes optiques devrait permettre d'obtenir des informations précieuses sur le mécanisme de polymérisation stéréospécifique des épisulfures.

Dans un travail précédent <sup>(2)</sup>, nous avons signalé la préparation de polysulfures de propylène lévogyres en partant de l'antipode correspondant. Nous avons d'autre part <sup>(3)</sup> montré que par réaction de sélection asymétrique, il était possible d'obtenir à partir d'un sulfure de propylène racémique des polymères lévogyres ou dextrogyres suivant le système amorceur utilisé. En particulier, le système diéthylzinc : (-) menthol permettait d'obtenir un polymère dextrogyre (en solution dans le chloroforme ou le benzène), et il se produisait en même temps un enrichissement en antipode inverse, c'est-à-dire lévogyre, dans le monomère non consommé.

Il était donc intéressant de préparer un polymère optiquement actif en partant de l'énantiomère dextrogyre pur, ce qui devait nous permettre d'obtenir des produits de hauts poids moléculaires et de pouvoir rotatoire plus élevé.

### PREPARATION DU (+) SULFURE DE PROPYLENE

Le point de départ le plus usuel de toute synthèse d'épisulfure est le glycol correspondant.

Dans le cas du (-) sulfure de propylène, nous avons préparé le (-) propylène glycol par réduction biologique de l'acétol d'après la méthode de Levene <sup>(4)</sup>. Une méthode semblable, mais partant du benzoate d'acétol, avait

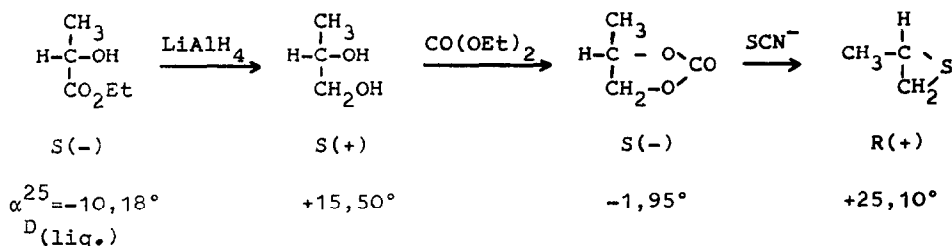
été proposée par Price et Shieh <sup>(5)</sup>, mais elle ne paraissait pas être aisée. Quelques méthodes <sup>(6,7)</sup> assez laborieuses portaient d'un composé contenant déjà le carbone asymétrique recherché. Eliel <sup>(8)</sup> avait signalé que la réduction de l'acide mandélique par  $\text{LiAlH}_4$  permettait d'obtenir du (-) styrolène glycol. Cette réaction est applicable à d'autres glycols, mais le propylène glycol n'avait pas été indiqué. Kuhn <sup>(9)</sup> a pu réduire le lactate de méthyle par  $\text{NaBH}_4$  et obtenir du (+) propylène glycol, mais n'a pas donné le rendement de la réaction.

Par réduction du (-) lactate d'éthyle par  $\text{LiAlH}_4$ , le (+) propylène glycol a été obtenu avec un rendement satisfaisant (de l'ordre de 60 %) ;  $E = 71^\circ$  sous 5 mm.

A partir du glycol, il existe deux possibilités pour passer à l'épissulfure, soit par l'intermédiaire du carbonate de glycol, soit par l'intermédiaire de l'époxyde.

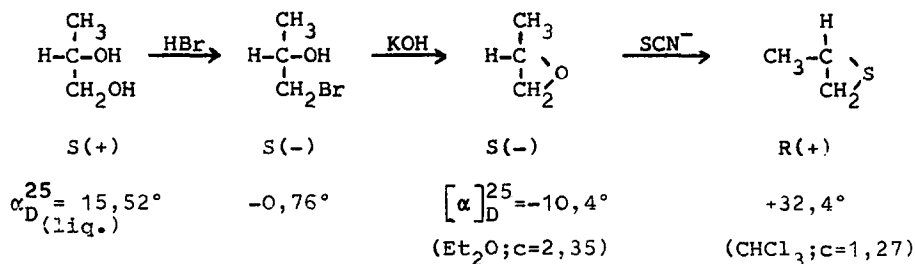
#### Méthode au carbonate

La réduction du lactate d'éthyle par  $\text{AlLiH}_4$  conserve la configuration S au (+) propylène glycol <sup>(9)</sup>. La cyclisation en carbonate n'introduit aucune modification de la configuration. Par contre, l'attaque du carbonate par le thiocyanate se fait avec double inversion de Walden. Il a été montré <sup>(10)</sup> que le carbonate cyclique du méso 2,3 butylène glycol est transformé en cis-2,3 sulfure de butylène. Dans notre cas, l'inversion n'a d'effet que sur le carbone secondaire asymétrique et nous obtenons ainsi un sulfure de propylène R(+).



#### Méthode à l'époxyde

La formation de la bromhydrine à partir du propylène glycol, suivie de la cyclisation en époxyde, conserve la configuration S initiale <sup>(4,11)</sup>. L'étape suivante implique une attaque de l'époxyde par le thiocyanate. Elle se fait avec double inversion de Walden <sup>(12, 13)</sup> et introduit dans notre cas une inversion de la configuration du carbone secondaire asymétrique. Comme dans le cas de la réaction au carbonate, nous aboutissons au sulfure de propylène R(+).



Il semble d'après les valeurs obtenues, que la méthode au carbonate d'éthyle puisse introduire une légère racémisation.

#### POLYMERISATION DU (+) SULFURE DE PROPYLENE

Les polymérisations du (+) sulfure de propylène ont été effectuées dans les mêmes conditions que celle de l'antipode lévogyre <sup>(2)</sup>. Les résultats sont présentés dans le Tableau I.

#### POLYMERISATION DU (+) SULFURE DE PROPYLENE A LA TEMPERATURE AMBIANTE

Monomère utilisé  $\alpha_D^{25} = +25,20^\circ$  (liq.)

Amorceur utilisé	Milieu	(Amorc.) (Mon.) (% moles)	Durée (jours)	Rend <sup>t</sup> (%)	[ $\eta$ ] <sup>*</sup> (100 ml/g)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>25</sup> (°)		aspect du polymère
						CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
$\frac{\text{AlEt}_3}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{0,7}$	heptane	6,7	7	85	0,06	77,5	64,2	solide poisseux
$\frac{\text{ZnEt}_2}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{0,5}$	Toluène	8,0	6	29	2,1	76,8	59,1	solide mou
$\frac{\text{ZnEt}_2}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{1}$	Toluène	11,1	4	100	2,0	82,3	72,6	cris-tallin
$\frac{\text{ZnEt}_2}{\text{MeOH}} = \frac{1}{2}$	Toluène	3,3	6	100	2,3	101,9	80,1	solide mou
Tartrate de Cd	masse	2,6	15	100	3,5	101,0	87,6	cris-tallin

(\*) Viscosité intrinsèque mesurée dans le benzène à 25°

Les pouvoirs rotatoires les plus élevés ont été obtenus avec le tartrate de cadmium et le système diéthylzinc-méthanol (1 : 2). Ces résultats sont explicables par l'ouverture préférentielle du cycle episulfure sur le

carbone primaire qui n'introduit aucune racémisation et donne une chaîne formée essentiellement de motifs suivant un enchaînement tête à queue. Le système diéthylzinc-eau (1 : 1) occupe une position intermédiaire. Lorsqu'on diminue la proportion d'eau, par exemple pour  $\text{ZnEt}_2\text{-H}_2\text{O}$  (1 : 0,5), l'activité optique décroît quelque peu et se rapproche assez de celle obtenue avec le système triéthyl aluminium -eau (1 : 0,7) qui semble présenter un caractère cationique <sup>(14)</sup>. Le système diéthylzinc - méthanol (1 : 2) agit comme un amorceur anionique, ce qui a déjà été remarqué par Tsuruta dans le cas des époxydes <sup>(15)</sup>.

Comme dans le cas du (-) sulfure de propylène <sup>(2)</sup> les polymères présentent un pouvoir rotatoire de même signe dans le benzène et le chloroforme, ce qui n'est pas le cas des polyépoxydes optiquement actifs <sup>(16)</sup>.

Nous remercions Mr. William Lapeyre pour sa collaboration technique, et Mr. Jean-Paul Guetté avec lequel nous avons eu de profitables discussions.

#### REFERENCES

- (1) J.P. Machon, P. Sigwalt - C. R. Acad. Sc., 260, 549 (1965)
- (2) N. Spassky, P. Sigwalt - Bull. Soc. Chim., 4617 (1967)
- (3) N. Spassky, P. Sigwalt - C. R. Acad. Sc., 265, 624 (1967)
- (4) P.A. Levene, A. Walti - J. Biol. Chem., 68, 415 (1926)
- (5) N. Shieh, C.C. Price - J. Org. Chem., 24, 1169 (1959)
- (6) E. Baer, H.O.L. Fischer - J. Amer. Chem. Soc., 70, 609 (1948)
- (7) L.H. Klemm, W. Stalick, D. Bradway - Tetrahedron, 20, 1667 (1964)
- (8) E.L. Eliel, D.W. Delmonte - J. Org. Chem., 21, 596 (1956)
- (9) R. Kuhn, K. Kuhn - Chem. Ber., 95, 2009 (1962)
- (10) S. Searles Jr., H.R. Hays, E.F. Lutz - J. Org. Chem., 27, 2832 (1962)
- (11) H.M. Walborsky, C.G. Pitt - J. Amer. Chem. Soc., 84, 4831 (1962)
- (12) E.E. Van Tamelen - J. Amer. Chem. Soc., 73, 3444 (1951)
- (13) C.C. Price, P.F. Kirk - J. Amer. Chem. Soc., 75, 2396 (1953)
- (14) N.M. Geller, V.A. Kropachev, B.A. Dolgoplosk - Vysokomol. Soed., 8, 450 (1966)
- (15) S. Inoue, I. Tsukuma, M. Kawaguchi, T. Tsuruta - Makromol. Chem., 103, 151 (1967)
- (16) C.C. Price, M. Osgan - J. Amer. Chem. Soc., 78, 4787 (1956)