

DIHALOGENATION ET ISOMERISATION ACIDO-CATALYSEE DE SULFOXYDES CYCLIQUES  $\alpha$ -HALOGENES.

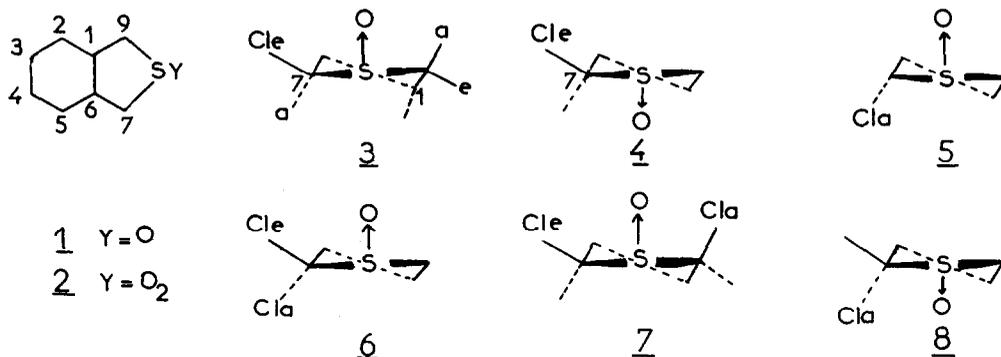
par Mme E. CASADEVALL et M. M. BOUISSET

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire Associé au C. N. R. S. n°161.

11, rue P. et M. Curie - 75005 - PARIS

(Received in France 23 January 1975; received in UK for publication 8 May 1975)

Au cours d'une étude relative à la stéréochimie de l'halogénéation du mono oxyde du thia-8 bicyclo [4.3.0]nonane trans, (1), nous avons été amenés à déterminer la nature des produits de dihalogénéation ainsi que celle des composés résultant de l'isomérisation en milieu acide des sulfoxydes monohalogénés. Nous rapportons dans cette note les résultats obtenus :



Monohalogénéation : Essai I) Le sulfoxyde  $\underline{1}$  a été mis en contact pendant 1 heure à 0°C en présence de pyridine avec un équivalent de IC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (2) ou de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3) en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après extraction avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le produit brut de la réaction contenait (CPV) les composés suivants :  $\underline{1}$  (16%),  $\underline{2}$  (6%),  $\underline{3}$  (69%),  $\underline{4}$  (4%),  $\underline{6}$  (3%) et  $\underline{7}$  (2%) (4) (5).

Essai II) La réaction effectuée dans les conditions de l'essai I, mais en présence de NO<sub>3</sub>Ag (2) conduit à un mélange ayant les mêmes composants, mais formé à 70% par les deux mono chloro sulfoxydes  $\underline{3}$  et  $\underline{4}$  dans un rapport 1/1.

Au cours de l'halogénéation de l'oxyde trans du p.chlorophényl-4 thiane, suivant que la réaction s'effectue ou non en présence de NO<sub>3</sub>Ag, Montanari et Coll. constatent une inversion des pourcentages relatifs des deux halogéno-sulfoxydes isomères obtenus. Ces isomères présentent l'un et l'autre, dans ce cas, une stéréochimie cis des liaisons S-O et C-X. Parce que la réaction est plus rapide en présence de NO<sub>3</sub>Ag, ces auteurs interprètent leurs résultats sur la base d'un contrô-

le cinétique de la réaction qui s'effectuerait avec inversion au carbone et au soufre en présence de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , contre un contrôle thermodynamique impliquant un équilibre au niveau soit de l'ion chloro oxo-sulfonium soit de l'ylure intermédiaire en l'absence de ce réactif. Cette interprétation ne peut convenir pour expliquer l'augmentation du pourcentage du chloro sulfoxyde trans 4 dans nos produits de réaction en présence de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Nous pensons que ce réactif interviendrait plutôt ici en favorisant l'inversion au soufre du chloro sulfoxyde 3 après sa formation.

Essai III) En l'absence de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  et en remplaçant la pyridine par  $\text{CH}_3\text{CN}$  ; la part du produit réactionnel qui correspond aux sulfoxydes halogénés a une composition voisine de celle observée pour l'essai I.

Dihalogénéation : Les produits de dihalogénéation (5b) ont été synthétisés en traitant soit les sulfoxydes 3 et 4 dans les conditions de l'essai I, soit le sulfoxyde 1 avec deux équivalents d'agent halogénant. Les compositions des mélanges obtenus figurent sur le tableau I.

TABLEAU I : Composition (%) des mélanges résultant de la dihalogénéation des sulfoxydes 1, 3 et 4.

Produits Substrats	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>3</u>	Réactif (Nbre d'éq.)
<u>4</u>	54	14	7	11	14	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (1)
<u>3</u>	61	11		11	17	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (1)
<u>1</u>	63	18		9	9	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (2)
	64	28		8		$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{I}, \text{Cl}_2$ (2)

L'obtention prépondérante du dérivé gem dichloré 6 bien que logique si l'on considère l'effet inductif du premier atome d'halogène fixé, est inattendue (8) dans la mesure où les données de la littérature relatives aux sulfoxydes cycliques indiquent que l'isomère  $\alpha'$  dihalogéné est généralement le plus abondant (6) (7) (9). En fait, pour le thiane oxyde et ses dérivés 4-substitués, la gem dihalogénéation n'a été observée (9) que dans le cas où elle résulte de l'halogénéation d'un sulfoxyde monohalogéné "inversé" c'est-à-dire celui pour lequel l'halogène occupe une position trans par rapport au S-O (le produit "direct" de monohalogénéation présente toujours une relation cis de ces groupements).

Le comportement particulier vis à vis de la dihalogénéation des sulfoxydes 1 et 3 peut être interprété de la manière suivante : le mécanisme d'halogénéation des sulfoxydes cycliques (6) (7) (9) proposé sur la base de résultats expérimentaux obtenus pour des sulfoxydes à six chaînons,

implique une trans élimination de XH à partir de l'ion chloro-oxo-sulfonium formé dans une première étape. Il est connu que pour les composés de type cyclohexaniques une élimination de stéréochimie trans est nettement favorisée par rapport à une élimination de stéréochimie cis alors que pour les composés cyclopentaniques les deux types d'élimination sont compétitifs (10). L'obtention prépondérante du sulfoxyde gem dichloré 6 à partir de 1 et 3 résulterait d'une syn élimination facilitée par la structure à cinq chaînons de ces composés.

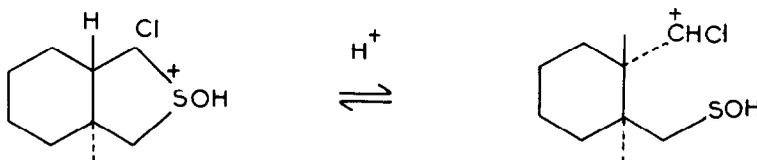
Isomérisation en milieu acide des monohalogéno sulfoxydes 3, 4 et 5 : Nous avons indiqué dans le tableau II l'évolution en fonction du temps, d'une solution dioxannique des chloro sulfoxydes isomères 3, 4 ou 5 en présence de HCl (11) (12) (13) (14). Il convient de noter que ces trois composés ne constituent pas la totalité du mélange réactionnel et que le rapport chlorosulfoxydes/produit total, égal à 1 en début de réaction, diminue progressivement pour devenir nul après 2 à 4 h de contact (15). Les données du tableau II font ressortir l'existence d'une relation d'équilibre entre les différents chloro sulfoxydes isomères qui peut être schématisée de la façon suivante : (3 4) 5 produits de fragmentation.

TABLEAU II : Evolution en fonction du temps des pourcentages relatifs (évalués par CPV) des trois monochloro sulfoxydes 3, 4 et 5 en présence d'une solution dioxannique de HCl (t<sup>re</sup> ambiante).

Temps de réaction (mn) Composition en %	0	5	15	30	60	120	240
<u>3</u>	100	27	15	12	9		0
<u>4</u>	0	55	50	40	29		0
<u>5</u>	0	14	35	48	62		0
<u>3</u>	0	25	17	11	5		0
<u>4</u>	100	70	58	42	30		0
<u>5</u>	0	5	25	47	65		0
<u>3</u>	0	2		4	4	0	0
<u>4</u>	16	12		20	28	0	0
<u>5</u>	84	86		76	68	0	0

La première partie de cette relation résulte d'une inversion à l'atome de soufre, analogue à celle observée pour les sulfoxydes non substitués en  $\alpha$ , la deuxième, d'une inversion à

l'atome de carbone qui implique obligatoirement la coupure de l'une des trois liaisons  $C_{\alpha}-H$ ,  $C_{\alpha}-Cl$  ou  $C_{\alpha}-S$  autour de  $C_{\alpha}$ . La non incorporation de deutérium à  $C_{\alpha}$  dans le produit résultant de l'isomérisation en milieu deutérié nous permet d'exclure la coupure de la liaison  $C_{\alpha}-H$ . De même l'absence de sulfoxydes  $\alpha$ -bromés lorsque l'acide fort dans le milieu isomérisant n'est plus  $ClH$  mais  $BrH$  permet d'éliminer la coupure de la liaison  $C-Cl$ . L'inversion au carbone (17) résulte donc de la coupure de la liaison  $C_{\alpha}-S$  à partir du sulfoxyde protoné.



#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) E. CASADEVALL et M. M. BOUISSET, Tetrahedron Letters 2975 (1973).
- 2) a) Mc CINQUINI et S. COLONNA, J Chem Soc Perkin I 1886 (1972) et b) *ibid.* 1973 (1974).
- 3) K. E. TIN et T. DURST, Tetrahedron Letters 4643 (1970).
- 4) Les conditions de réaction légèrement différentes que nous avons précédemment utilisées (1) ne nous avaient permis d'isoler que le seul dérivé halogène 3 à côté de 1 et de 2. Les pourcentages indiqués correspondent à un essai ; ils varient légèrement ( $\pm 5\%$ ) d'un essai à l'autre.
- 5) La structure des chlorosulfoxydes a été déterminée a) par oxydation en chloro sulfones (1) pour 4 et 5, b) par spectrométrie de masse et de RMN en tenant compte des  $\Delta\delta$  induits par  $C_6H_6$  et  $Eu(dpm)_3$  sur les protons en  $\alpha$  et  $\beta$  du groupement S-O (18) pour 4, 5, 6 et 7.
- 6) S. BORY, R. LETT, B. MOREAU et A. MARQUET, C. R. Aca. Sc 276 Série C 1323 (1973).
- 8) B. B. JARVIS et M. M. EVANS, J Org Chem 643 39 (1974).
- 7) J. KLEIN et H. STOLLAR, J Amer Chem Soc 7437 95 (1973).
- 9) S. IRIUCHIJNA, M. ISHIBASHI et G. TSUCHITTASHI, Bull Soc Chem Japan 921 46 (1973).
- 10) C. LARGEAU, A. CASADEVALL, E. CASADEVALL, Bull Soc Chim 3921 (1972) et références citées.
- 11) K. MISLOW, J Amer Chem Soc 1452 86 (1964).
- 12) I. OOKUNI et A. FRY, J org Chem 4097 36 (1971).
- 13) D. LANDINI, G. MODENA, F. MONTANARI et G. SCORRANO, J Amer Chem Soc 7168 92 (1970).
- 14) Lorsqu'on remplace  $HCl$  par  $SO_4H_2$ , l'isomérisation est beaucoup plus lente (8) et (9). Après 2 h on identifie seulement les sulfoxydes 3 et 4 dans le produit réactionnel.
- 15) La nature des composés ainsi formés n'a pas été déterminée jusqu'ici. Il est vraisemblable qu'il s'agit de produits de fragmentation (16) (17).
- 16) D. A. DAVENPORT, B. D. MOSS, J. E. RHODES et J. A. WALSH, J Org Chem 3353 34 (1969).
- 17) G. MODENA, U. QUINTILLY et G. SCORRANO, J Amer Chem Soc 202 94 (1972).
- 18) R. LETT et A. MARQUET, Tetrahedron 3379 (1974).